

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO

QUIMICA

---

ANÁLISIS DE CONTAMINANTES POR AUTOMOVILES  
DE GASOLINA Y ALGUNOS CONTROLES



DEPTO. DE PASANTES Y  
EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

# TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
PRESENTA

ALFREDO GONZALEZ CERBON

MEXICO, D. F. 1980

M-19126



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ING. JAVIER ORTEGA CERBON

En reconocimiento a su orientación y apoyo que me brindó.

AL ING. JORGE MENCARINI PENICHE

En reconocimiento a su desinteresado y valioso asesoramiento.

RAMON VILCHIS ZIMBRON

PABLO BARROETA GONZALEZ

JORGE MENCARINI PENICHE

ING. ALBERTO DE LA FUENTE ZONO

ING. CLAUDIO A. AGUILAR MARTINEZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:  
FACULTAD DE QUIMICA

NOMBRE Y FIRMA DEL SUSTENTANTE



---

ALFREDO GONZALEZ CERBON.



---

ING. JORGE MENCARINI PENICHE  
ASESOR DEL TEMA

ICE

	Pág.
	1
EN GENERAL	2
IN DEL AIRE	8
ACCIONES EN LA ATMOSFERA	34
AMINANTES PRODUCIDOS POR LOS VEHICU S DE GASOLINA	75
AVANCES EN DISMINUCION DE CONTAMINANTES	80
2.2 REGLAMENTOS	85
2.3 METODO DE PRUEBA PARA LA MEDICION DE CON TAMINANTES	89
2.4 MOTORES SUBSTITUTOS	92
CONCLUSIONES	94
BIBLIOGRAFIA	95

## GENERAL

La presente tesis tiene como objeto pre  
sentar el problema de la contaminación pro  
veniente de los automóviles de gasolina y de algunos de  
los métodos que se han desarrollado para contrarres--

En la conferencia de las Naciones Uni--  
das sobre el medio humano, que se llevó a cabo en 1972,  
se mencionaron los siguientes conceptos:

"Los recursos naturales de la tierra, -  
el agua, la tierra, la flora y la fauna y, especial--  
mente, los sistemas naturales, deben preservarse en be  
neficio de las generaciones presentes y futuras me--  
diante una cuidadosa planificación u ordenación.

Debemos poner fin a las descargas de --  
substancias tóxicas o de otros materiales en cantida--  
des o concentraciones tales, que el medio no pueda neu  
tralizarlas, para no causar daños a los sistemas natu--  
rales.

observaciones logradas en las deliferencia, resume la problemática y que se proyecta a las futuras y tra responsabilidad para que preserambiente.

### .1 CONTAMINACION, EN GENERAL.

Alguna circunstancia que altere los comales del aire, puede cambiar sus propiedas y químicas. Comúnmente se considera como antes sólo aquellas sustancias agregadas en su ente cantidad o concentración para producir un efecto sobre el hombre u otros animales, vegetación o material.

Incluyendo casi cualquier material sea natural o artificial capaz de ser transportado, tales como partículas sólidas, gotas de líquidos, gases o diferentes mezclas, a manera de clasificar los contaminantes se consideran dos grupos, principalmente en el primero están aquellos contaminantes emitidos directamente por fuentes conocidas catalogados como contaminates primarios y en el segundo, aquellos producidos en el aire por interacción entre dos o más contaminantes, o por reacción con constituyentes normales atmosféricos con o sin fotoactivación, estos segundos son llamados secundarios.

nte un sistema de análisis es ca-  
fión completa de la calidad del con-  
esto es cierto, porque pocos de -  
ienen sus características exactas -  
la atmósfera, debido a situaciones -  
, fotoquímicas, facilidades de tipo ca-  
onado, por ejemplo, por gases, sólidos,  
quidas ocasionan un sistema dinámico en -  
io, tanto en forma general como individual-  
cituyentes.

Es posible determinar con bastante seguri-  
dad las clases y cantidades de contaminantes primarios --  
emitidos por cada fuente dentro de un determinado lugar,-  
existe mucha información disponible, debido al conocimien-  
to de diferentes especies químicas y estas físicos de las  
descargas de muchas fuentes de contaminación, ya sean na-  
turales o artificiales.

Los efectos finales de estas emisiones no-  
pueden ser predichos con certeza con estos datos solamen-  
te, ya que nos muestra reactantes primarios y no otros --  
compuestos que se han identificado que ya son productos -  
de reacciones de éstos.

Una forma de enlistar las emisiones de ti-  
po primario es la siguiente:



menos de 100 micras de diámetro)  
mas (más de 100 micras de diámetro)  
azufre  
nitrógeno  
carbono

radioactivos:

Las partículas son pequeñas gotas de líquido o algún sólido con peso tal que pueden ser suspendidas en el aire, su tamaño es medido en micras, las partículas más pequeñas van desde 0.1 a 10 micras y pueden ser vistas únicamente con microscopio, a éstas se les conoce con el nombre de aerosoles, pueden permanecer en el aire por períodos largos de tiempo ocasionando la dispersión de la luz y dificultando la visibilidad.

Los aerosoles finos incluyen partículas de metal, carbón, resinas, polen, hongos, bacterias, óxidos, nitratos, sulfatos, cloruros, fluoruros, silicatos y huéspedes de otras especies en los compuestos anteriores, éstos esparcen la luz de acuerdo a sus leyes físicas que relacionan la longitud de onda de la luz, tamaño de partícula, fenómenos superficiales, etc.

Como especies químicas algunos de los --

inantes presentan altos órdenes de --  
s y animales o son corrosivos que desde  
atáticas y otros materiales, también -  
activos que incrementan la dosifica---  
ormal y que se sospecha que son uno de-  
afectan el desarrollo normal de los fenó-  
y, finalmente, el polvo, que con precipitado  
la ropa, calles, coches, edificios, etc.,-  
stituye una situación indeseable para las co-

Los materiales arriba de 100 micras de diá-  
metro presentan los mismos problemas pero en mucho menos -  
escala, esto es, porque se precipitan rápidamente debido a  
la fuerza de gravedad, además, porque fisiológicamente los  
hombres y los animales están protegidos para impedir que -  
entren en sus pulmones, por su misma gran cantidad de masa  
presentan substancialmente menos oportunidad de introduc--  
ción con otros contaminantes en el aire, los efectos de --  
contaminar la tierra son muy pocos, porque se precipitan -  
rápidamente sin dar oportunidad de que el aire las disper-  
se.

De los compuestos de Azufre, Nitrógeno, Carbono, Halógenos, se tratarán en la sección 1-2, de este capítulo.

aminantes secundarios está determi-  
ales como concentración y proporción  
grado de fotoactivación, condiciones  
ograffa del lugar y grados de hume--  
s sencillos en que dos especies quími  
implemente con exponerse al calor, como  
sales por la combinación de nieblas áci  
s metálicos.

Cuando las gotas de agua son transporta-  
por el aire ayudan a que se lleven a cabo reaccio--  
es que necesitan estar en solución, como, por ejemplo,  
la formación de nieblas ácidas, como cuando se disuel--  
ven oxígeno y bióxido de azufre. La formación de ácido  
sulfurico ( $H_2SO_4$ ) en gotas parece estarse acelerando, -  
debido a la presencia de ciertos óxidos metálicos de --  
manganeso y fierro (Mn y Fe) en gotas dándonos un ejem-  
plo de como algunos elementos actúan como catalizadores  
afectando las velocidades de reacción en todos los sis-  
temas.

Las superficies y las partículas sólidas  
aceleran las reacciones normales proveniente de puntos-  
pequeños de alta concentración de reactantes, también -  
pueden aumentar la retención de gases tóxicos en el sis-  
tema respiratorio humano, así vemos que algunas clases-

veces de superficies catalizadas o complejas.

Reacciones fotoquímicas han sido estudiadas en los últimos años con mayor interés, debido a que las investigaciones sobre las condiciones atmosféricas y con objeto de proporcionar información en la aparición de fenómenos provocados por contaminación ambiental, como los que se mencionan a continuación.

El fenómeno fotoquímico primario parece ser la disociación del  $\text{NO}_2$  como  $\text{NO}$  y  $\text{O}$  en forma radical, lo cual parece iniciar una considerable reacción en cadena de radicales libres.

El número, clase de radicales libres y de compuestos semiestables formados es gobernado por la abundancia y reactividad de otras especies químicas existentes en el sistema y por otros factores energéticos del ambiente.

Los contaminantes secundarios producidos de esa forma son los más problemáticos y los que las agencias de control ambiental tratan de combatir, entre ellos tenemos, por ejemplo, OZONO, formaldehído, hidroperóxidos orgánicos, (P.A.N.) y otros compuestos muy reactivos como los radicales libres, cuyo daño se prolonga tanto como la foto

la, por la presencia de suficiente de reactantes primarios y secundarios mecanismos de radicales libres - precipitación del  $O_2$  y  $H_2O$  de otros componentes atmosféricos para la formación de -

Los contaminantes lanzados a la atmósfera contaminan a ella. Después de cierto tiempo sedimentan, o son arrastrados a la tierra por la lluvia contaminando el agua y la tierra. Este caso es más notable en el caso de fumigantes, en que al aplicarlos una gran proporción de ellos se queda en la atmósfera, en el caso de gases radiactivos de algunas industrias, o de residuos radiactivos de las explosiones atómicas, y en el caso de polvos, que precipitan ellos solos, o arrastrando radiactividad y otras sustancias de la atmósfera.

Debo mencionar también que al tratar corrientes contaminantes antes de que vayan a la atmósfera, se cambia ese problema por otro de contaminación de aguas o de tierras que también será necesario resolver.

## 1.2 CONTAMINACION DEL AIRE.

La atmósfera es la capa de gases que rodea la tierra. Es el residuo que teóricamente queda de

Los que originalmente era este plan-  
os pesados se condensaron formando -  
de que algunos ligeros han estado es-  
terior.

esar de que en seno se realizan inconta-  
e que intercambia numerosos materiales y-  
corteza terrestre y con el espacio exte---  
villosa capacidad de balanceo mantiene su com-  
temperatura medias casi inmutables.

Es de vital importancia mantener nuestra at-  
mósfera siempre igual, pues es como un escudo que nos pro-  
teje de las fuerzas naturales exteriores, como los rayos -  
cósmicos y las radiaciones ultravioletas que vienen del --  
sol, y, además, es elemento indispensable para nuestra vi-  
da, la cual esencialmente, sostiene por medio de la respi-  
ración, cualquier cambio en ella puede matarnos, o, cuando  
menos, dar lugar a cambios en los equilibrios naturales,-  
los cuales ya hemos aprendido a manejar. Cualquier elemen-  
to extraño introducido en ella tiene que venir en contacto  
de nuestros órganos exteriores e interiores, a los que pue-  
de afectar, llegando, en ocasión, a provocar la muerte, la  
pérdida de la salud o puede destruir los vegetales o mine-  
rales con que contamos para nuestra subsistencia.

Así ha quedado demostrado con sucesos ocu--

nos de contaminación ambiental, ocasionarse, por ejemplo, del Valle de la Muerte, en el que 60 personas murieron y muchas más sufrieron de la contaminación de materia orgánica en la atmósfera de ese pequeño valle industrializado en el Estado de México, Pa., en el que 20 personas murieron al ocasionarse una inversión meteorológica en un pequeño bolsón altamente industrializado en el Estado de México, Pa., en el que 22 personas murieron y muchas más fueron hospitalizadas, al ocurrir una fuga de gas tóxico combinada con inversión de temperatura a baja altitud.

Y uno de los sucedidos en Londres, en el que una inversión permitió la acumulación de gases de combustión, ocasionando que la mortalidad aumentara a un 250% de lo normal, con 3500 muertes de más.

Los componentes principales del aire normal son el oxígeno y el nitrógeno y son los que se encuentran en mayores proporciones en la atmósfera, en aire seco, ellos constituyen alrededor de 99% de la mezcla en volumen,  $O_2 = 20.94\%$ , el  $N_2 = 78.09\%$ , el argón (0.93%), y  $CO_2$  (0.03%) componen prácticamente el resto de los componentes del aire seco normal, esos cuatro componentes totalizan 99.99% del volumen de la mezcla. También se encuentra el vapor de agua. En contraste al

caso de otros componentes mayores, el contenido de humedad del aire es variable. En el rango usual de humedad absoluta, el del vapor de agua es alrededor de 1-3% en volumen de la mezcla total. Algunos efectos indeseables de contaminación no podrían ocurrir sin AGUA EN FORMA DE VAPOR O CONDENSADA, por EJEMPLO, CORROSIONES DE SUPERFICIES Y FORMACION DE GOTAS DE ACIDO SULFURICO DILUIDO, etc.

↓ Los componentes menores del aire normal son los gases nobles: Neón, Helio, Kripton y Xenon; sus concentraciones en aire seco son del orden de Neón 18 PPM, Helio 0.05 PPM, Kripton 1 PPM, Xenon 0.08 PPM, óxido de nitrógeno y óxido nitroso ( $N_2O$ ) están alrededor de 0.5 PPM. ✓

El metano puede causar confusiones en receptores atmosféricos cuando se olvida el hecho de que su presencia es normal en la atmósfera. El contenido de metano ( $CH_4$ ) de la atmósfera es de 1-2 PPM, como resultado de procesos biológicos. El metano es una parte natural del ciclo del carbono de la biósfera. Recientes observaciones sugieren que su nivel natural es de 1.0 a 1.2 PPM, trazas de amoníaco entran al aire normal debido al decaimiento de la materia animal y vegetal.

El Ozono y algunos óxidos de nitrógeno se producen en la parte superior de la atmósfera por radiación solar y pequeñas concentraciones de esos gases son --



transportados a la parte inferior de la atmósfera en la superficie terrestre, también se producen en forma natural cuando penetran rayos, con la quema de árboles y - - otros fenómenos naturales de este tipo. En resumen, la composición del aire es la siguiente:

<u>COMPONENTE</u>	<u>VOLUMEN %</u>	<u>CONCENTRACION EN PPM.</u>
Nitrógeno	78.084 <u>+ 0.004</u>	780,900
Oxígeno	20.946 <u>+ 0.002</u>	209,400
Argón	0.934 <u>+ 0.001</u>	9,300
Dióxido de Carbono	0.034 <u>+ 0.001</u>	315
Neón		18
Helio		5,2
Metano		1.0 - 1.2
Kriptón	.0001	1
Oxido de Nitrógeno		0.5
Hidrógeno		0.5
Xenon		0.08
Dióxido de Nitrógeno		0.02
Ozono		0.01 -0.04
Agua		500 a 2000

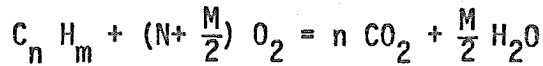
El control de desastres como los que hemos mencionado empieza con el conocimiento de sus causas, y de las condiciones en que se producen para poderlas prevenir o evitar.

Los contaminantes de la atmósfera pueden separarse en dos grupos como se mencionó anteriormente: (1) los producidos directamente por los procesos y que al ser descargados así producen contaminación, y (2) los que se forman por interacción de dos o más de los producidos directamente, o por modificación de uno de ellos solamente o reaccionando con alguno de los constituyentes del aire, mediante acción fotoquímica o sin ella, y que produzcan contaminación.

Entre los contaminantes también tenemos al humo, la definición que da el reglamento para la prevención y control de la contaminación atmosférica originada por la emisión de humos y polvos, dice que humos son "aquellas partículas resultantes de una combustión incompleta, componiéndose, en su mayoría, de carbón, cenizas y otros materiales combustibles que son invisibles en la atmósfera y las partículas similares, resultantes de la sublimación de los metales".

✓ Los humos, generalmente, son más contaminantes mientras más imperfecta sea la combustión, mientras más impuros sean los combustibles y mientras más impuros sean los combustibles y mientras mayores posibilidades haya de que los gases de combustión arrastren vapores metálicos o impurezas del proceso, hablando de combustibles constituidos exclusivamente por C y H se entiende por combus-

ti3n perfecta la conversi3n total de H. en H<sub>2</sub>O y del C- en CO<sub>2</sub>, seg3n la reacci3n:



para lograrla se requiere que haya un cierto exceso de aire y una mezcla interna del combustible y del aire.

Las combustiones imperfectas producen, - adem3s de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, cantidades variables de CO inodoro e incoloro, de C (carbono) que se presenta en forma de part3culas negras que le dan color al humo.

Podemos hacer algunos comentarios sobre la potencialidad de contaminaci3n de algunos procesos - de combusti3n.

Los incineradores de basura y de desperdicios, dif3cilmente logran una combusti3n completa del material que se desea quemar, pues no siempre arde con facilidad, m3xime si el quemador no es suficiente y no alcanza alta temperatura, por lo que frecuentemente producen un humo negro y espeso que arrastra muchos s3lidos.

Los hornos de quemar tabique usan combustibles de muy baja calidad, como olotes, basura, excre-

✓  
mento seco, desperdicio de madera, etc., además, su sistema de quemado sin inyección de aire no ayuda a mejorar la combustión, por lo que generalmente producen mucho humo -- con arrastre de sólidos.

Los calentadores de agua domésticos usan -- combustibles preparados con desperdicios de madera impregnados de petróleo y producen humo, lo que se agrava en algunas partes de las ciudades por la gran cantidad de calentadores que se encienden por las mañanas.

Las tortillerías, baños públicos y tintorerías, tienen calentadores o calderas de diesel o de combustóleo, cuyo sistema de carburación y de inyección de aires generalmente deficiente, por lo que, en estos casos, -- descargan humo espeso.

Las calderas industriales pueden usar carbón, combustóleo, diesel o gas, como como combustible.

El carbón contiene de 5 a 15% de material -- no combustible, y, además, es muy difícil de pulverizar -- perfectamente. La eterna niebla del cielo de Londres se -- debió, principalmente, a que éste era el combustible más -- usual; afortunadamente, en México no es muy abundante y ca si no se usa para producir vapor; los gases de combustión -- suelen contener gran cantidad de cenizas que enturbian mu-

cho el aire y ensucian los alrededores.

El combustóleo puede dar una combustión satisfactoria si se precaliente el combustible y el aire antes de atomizarse en los quemadores y si se ajusta y mantiene la carburación adecuada cuidadosamente. De otra manera, también producen contaminación. Durante la operación, se deposita en los tubos bastante hollín, aunque no tanto como en las de carbón, el que se quita soplándolos con un chorro de vapor tres veces al día, en estos breves momentos se producen humos negros cuya producción está prevista en el reglamento.

Mientras mayores son las calderas más cuidado se tiene en carburarlas y mantenerlas carburadas correctamente, pues, además de que pueden contaminar más, las pérdidas en eficiencia, en forma de mayor consumo de combustible son también mayores.

El diesel produce una mejor combustión que el combustóleo, por ser un combustible de mayor pureza.

El gas propano, butano o natural, produce una combustión casi perfecta, tanto por su pureza, como por poderse mezclar más íntimamente con el aire.

Los motores de combustión interna son también productores de humo, principalmente los de diesel, y los de gasolina cuando están en malas condiciones o mal carburados, producen más humo cuando se sobrecargan, porque se les alimenta mayor cantidad de combustible, disminuyendo así la proporción de oxígeno, lo que resulta de una combustión más imperfecta.

Lo mismo el período de calentamiento, porque las paredes de los cilindros enfrían la mezcla de combustible y aire.

La mala carburación de los motores es también una fuente de humo, pues si la mezcla de combustible y aire no tienen las proporciones debidas, y la chispa o la inyección de diesel no se producen en el momento oportuno, la combustión es imperfecta.

El desajuste de los anillos y cilindros permite también la formación de humo, pues el aceite lubricante que se pasa del lado del cigueñal al lado de combustión del cilindro quemándose produce partículas de carbón.

Los motores diesel actuales, con inyección de aire y de combustible a alta presión y con determinados aditivos, producen menos humo si están bien mantenidos.

POLVO: El polvo existe en la atmósfera; por distintas causas es levantado del suelo por el viento, en mayor cantidad en las zonas áridas desprovistas de vegetación o en los vasos de lagos desecados que generalmente tienen tierra suelta en la superficie. Las zonas con vegetación, producen residuos orgánicos y polen. El mar -- produce brisa, que al secarse se convierte en polvo fino de diversas sales, principalmente No CL. El espacio envía polvillo metéorico. Los volcanes lanzan grandes cantidades de cenizas en polvo, se estima que el Krakatoa lanzó más de 16 Km.<sup>3</sup> en el año de su erupción. Las tormentas de polvo en los desiertos o los campos durante las sequías, levantan toneladas de tierra y la transportan a grandes distancias. La arena del Sahara ha sido detectada en Siria, y la de Nor-Africa en los Alpes. En México, las cenizas de la última erupción del volcán de Colima llegaron hasta Chihuahua y Sonora.

Cuando llueve, gran parte de este polvo es arrastrado nuevamente a la tierra, se sedimenta cuando hay calma, manteniendo un cierto residuo en suspensión, que oscila entre 37 y 182 g/m<sup>3</sup>.

Estas partículas de polvo en suspensión, son benéficas, ya que ayudan a la condensación del vapor de agua sobre ellas y a la formación de lluvia; pero si su presencia es excesiva, presentarán grandes pro

blemas de salud, de estética y de economía.

El polvo más objeccionable es el que se forma en o cerca de los centros de población, principalmente si se acumula sobre ellos; para formarnos una idea acerca de la cantidad de polvo que suele haber y de su procedencia, se estima que en los Estados Unidos se precipitan anualmente 43'000,000 de toneladas, de las cuales 31'000,000 de toneladas proceden de la naturaleza, incluyéndose 1'000,000 de toneladas de polen y siendo las 12'000,000 de toneladas restantes originadas por diversas actividades humanas.

Las partículas grandes, cuyo diámetro es mayor de 100 micras, se sedimentan por lo general en un radio menor a los 105 Km., dependiendo de la velocidad, dirección y turbulencia del viento, pudiéndose decir, por lo tanto, que no presentan problemas de contaminación atmosférica, si no más bien es de limpieza, con una velocidad de sedimentación de 5 m/min.

El reglamento para la prevención y control de la contaminación atmosférica originada por la emisión de humos y polvos, define polvos como "las partículas pequeñas emitidas a la atmósfera por elementos naturales o por procesos mecánicos, tales como molinos, perforadoras, transporte de tierra, demoliciones y otros", y como polvos fugitivos - "partículas sólidas suspendidas en el aire emitidas por - - cualquier fuente que no sea una chimenea".



Estos polvos, se producen, generalmente, en canteras, minas y procesos polvosos, mediante arrastre de las partículas por corriente de aire, o por difusión en él.

Las partículas de diámetro mayor que 100u se producen generalmente en operaciones de quebrado, molienda, pulido, adición, combustión de combustibles sólidos, incineración, etc., y las de diámetro menor por condensación de vapores metálicos provenientes de fundiciones.

De los procesos de lavado, mezclado, molienda, en que intervienen líquidos y son tratados violentamente, se desprenden partículas líquidas que forman nieblas o brisas, y que se comportan de manera semejante a los polvos. Sin embargo, tienen tendencia a evaporarse si son volátiles, y a difundirse en la atmósfera o aglutinarse consigo mismo o con otras partículas, formando núcleos de mayor peso que sedimentan más rápidamente. En caso de soluciones, se evapora el agua o el disolvente que contienen, pero queda la substancia en forma aún más fina y que tampoco sedimenta.

El monóxido de carbono y el bióxido de carbono son otros de los gases que son considerados como contaminantes, la cantidad de éstos en la atmósfera aumenta en enormes cantidades, según la completa o incom-

pleta combustión en motores de gasolina. En los Angeles - California, EE.UU., la producción diaria de monóxido de carbono (CO) se estima que excede de  $10 \times 10^3$  TONS.; en la Ciudad de México se ha calculado que se producen más de 3400 TNS., de las cuales casi la totalidad del mismo resulta de la utilización incompleta del carbono que tiene la gasolina de los motores de combustión interna, los cuales tienen una eficiencia térmica de 15% en los mejores casos; los motores diesel son más eficientes, pues aprovechan alrededor del 25% de la energía calorífica del combustible, produciendo la décima parte del CO que produce uno de gasolina. No se conoce que el CO participe en reacciones atmosféricas secundarias, pero tiene la característica de provocar cambios en la capacidad que tiene la hemoglobina de transportar oxígeno, convirtiéndose de tal manera, en un contaminante peligroso. Los incrementos en la concentración de CO durante las horas del día coincidió con la fluctuación del tráfico de automóviles y con las variaciones meteorológicas. Como se puede esperar el más alto nivel al aire libre de CO se detecta donde el tráfico vehicular es más pesado, esto lo muestran claramente las observaciones hechas por Haage-Smith y Lathan, quienes midieron el monóxido de carbono producido en un automóvil moviéndose en el tráfico de los Angeles, la concentración promedio de CO en un viaje, varió entre 23 y 58 PPM, dependiendo del día de la semana y de las condiciones del tráfico. El modelo de los recorridos incluyó camino libre, paros y - -

arranques, y la duración de los viajes varió de 40 a -- 115 minutos, hubo algunos picos que reflejan situacio-- nes instantáneas de hasta 120 PPM. de CO. Los mismos - autores dijeron que el aire contaminado de Los Angeles- contiene alrededor de 10-12- PPM. de CO. Los estudios- del Public Health Service, también confirmaron que la - concentración de CO es dependiente del tráfico. La má- xima concentración medida de CO en una estación de Los- Angeles, fue de 72 PPM. y la menor concentración de al- rededor de 0.1 PPM.

El CO<sub>2</sub> producido por las combustiones, y por la oxidación del CO, no se acumula en la atmósfera, sino como se mencionó anteriormente, lo utilizan los ve getales para su crecimiento, generando al mismo tiempo- oxígeno, manteniendo así constantes, tanto la cantidad- de CO<sub>2</sub> como la de O<sub>2</sub>. Sin embargo, últimamente ha veni do notándose, sin lugar a dudas, un aumento en la con-- centración de CO<sub>2</sub> de 2 a 3% cada diez años, y puede es- perarse un aumento mayor a la medida que aumenten la in dustria y la población en el mundo.

Estudios sobre la variación de la concen tración del CO<sub>2</sub> durante las diferentes horas del día in dican que éste es variable, la suma o cantidad mayor -- ocurre en la noche cuando la obscuridad mantiene la fo- tosíntesis a su más bajo nivel; la menor concentración-

ocurre en las horas del medio día, cuando la fotosíntesis está en su máxima actividad.

El  $\text{CO}_2$  no constituye un problema de contaminación en sí, pero como es un poderoso absorbente de las radiaciones infrarojas, su aumento romperá el balance de la energía que recibe la Tierra del Sol con la que a su vez irradia al espacio. Se calcula que si la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera se duplicara, la temperatura promedio de la superficie de la tierra aumentaría  $3.6^\circ\text{C}$ , con lo que se fundiría una buena parte del hielo polar, haciendo subir el nivel del mar; el  $\text{CO}_2$  en muy altas concentraciones, afecta los controles de los mecanismos vasculares humanos, lo que es difícil que suceda, por necesitar altas concentraciones.

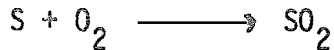
Existen dos teorías contradictorias, la que se describe que sería un efecto de invernadero, y, la otra, es de enfriamiento por no pasar las ondas de energía calórica.

GASES QUE CONTIENEN AZUFRE.- En esta categoría están, el óxido y el bióxido de azufre  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ . El interés en los compuestos de azufre ha sido intenso y prolongado debido a que se cree tuvo mucho que ver en los desastres de Londres en 1952 y de otros daños, debido a la alta toxicidad del sulfuro de hidrógeno. En lo alto del -

smog de Londres, en diciembre de 1952, la concentración-promedio de  $\text{SO}_2$  durante 2 días fue 1.34 PPM. y de más alta concentración durante períodos más cortos. En el smog de Londres de 1962, la concentración de  $\text{SO}_2$  fue superior a la de 1952. Estas cifras son altas si consideramos que los valores más altos observados en secciones comerciales e industriales en Estados Unidos que usan combustibles sólidos, como Chicago y Pittsburgh, son abajo de 0.1 PPM; por ejemplo, en Los Angeles, las concentraciones de  $\text{SO}_2$  en 1964 fueron 0.01 PPM. como promedio durante todo el año, con 0.03 máximo en un día y con 0.16 PPM. durante los 5 minutos que se detectó mayor concentración.

Evidencias obtenidas de medidas continuas de aerosoles ácidos, tales como  $\text{SO}_2$  en la atmósfera, indican la predominancia de  $\text{SO}_2$  sobre el  $\text{SO}_3$  en el aire. En un período de un mes en Chicago, durante el cual el  $\text{SO}_2$  promedio fue de 0.21 PPM., la concentración en peso de  $\text{SO}_2$  fue de alrededor de 60 veces más que el de  $\text{SO}_3$ . Correcciones con diferentes eficiencias de muestreo de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ , la relación parece ser de 100 a 1, información adicional en el mismo puente de muestreo indicó que mucho del sulfato está presente en sal mejor que en forma de aerosol ácido. Esas observaciones recientes son de considerable interés, porque confirman que la conversión de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  en aire es lenta.

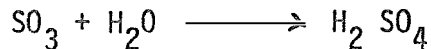
El  $\text{SO}_2$  y el  $\text{SO}_3$  se forman, por la oxidación del azufre contenido en los combustibles. El 90% se transforma en  $\text{SO}_2$ .



Por acción del oxígeno atómico que se forma a la temperatura de la combustión y por catálisis del óxido férrico de las calderas y de algunos óxidos de las cenizas, del 1 al 5% de este  $\text{SO}_2$  se transforma en  $\text{SO}_3$ , según la reacción de equilibrio.



El  $\text{SO}_3$ , es sumamente ávido de agua, y en determinadas condiciones reacciona formando  $\text{H}_2\text{SO}_4$



La cantidad normal de  $\text{SO}_2$  en los gases de combustión es de 0.1 a 0.25%. Puede calcularse que se forman 600 PPM. en los gases de combustión por cada 1% de S en el combustible. El combustóleo que utilizamos contiene aproximadamente 5% de S.

Otras fuentes de contaminación por estos materiales, son las industrias metalúrgicas, cuyas materias -

primas contienen cantidades variables de sulfuros metálicos, desprendiéndolos al ser procesados. También las fábricas de ácido sulfúrico por el método de cámaras de plomo, o por medio de catalizadores.

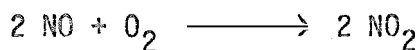
La naturaleza produce alrededor de las dos terceras partes de los anhídridos de azufre que se descargan a la atmósfera, a través de las fumarolas de los volcanes.

Estas descargas de S, no causan problema permanente en la atmósfera, pues la lluvia los deposita en el suelo formando sales que se integran al terreno o son arrastrados al mar, disolviéndose en el agua.

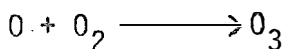
Evidentemente, el potencial que tiene el  $\text{SO}_2$  para contaminar trae efectos sólo cuando ha reaccionado con otras sustancias de la atmósfera. El sulfuro de hidrógeno es la forma más reducida de azufre y es un contaminante ocasional en el aire, identificable debido a su olor característico parecido al de los huevos podridos, las fuentes de este gas son la descomposición de material orgánico, los mercaptanos que también se asocian a este fenómeno de descomposición. Esos compuestos están también entre los subproductos gaseosos olorosos de la industria de la pulpa de papel cuando su olor es perceptible, es suficiente índice de excesiva -

concentración en el aire.

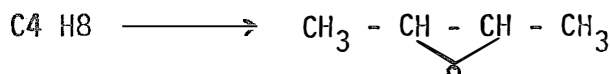
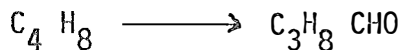
OXIDOS DE NITROGENO.- El nitrógeno del aire, a altas temperaturas o por acción de la chispa eléctrica, se combina con el oxígeno para formar, primero, óxido nítrico y luego bióxido de nitrógeno.



Este bióxido, por acción de la luz y en ciertas condiciones de temperatura y humedad, favorece la formación de contaminantes secundarios, como el ozono:



aldehidos y peróxidos orgánicos, en presencia de hidrocarburos:



así como muchos otros compuestos reactivos y radicales libres que presentan problemas más graves de contaminación.



Estos óxidos de nitrógeno se forman principalmente en los motores de combustión interna, en los de gasolina y en mayor cantidad en los de diesel, y en menor cantidad en las calderas.

También se forman óxidos de nitrógeno por efecto de los rayos, pero en este caso son benéficos al fijar el nitrógeno atmosférico incorporándolo al ciclo vital, ya que tanto los vegetales como los animales lo necesitamos para vivir y no somos capaces de fijarlos -- por nosotros mismos. Lo mismo el ozono que se forma en las partes altas de la atmósfera, tiene gran poder absorbente de radiaciones ultravioletas, formando un escudo protector.

COMPUESTOS ORGANICOS.- Existe un gran interés por conocer y medir el contenido de hidrocarburos-gaseosos en el aire, pero el catalogar los compuestos orgánicos que han sido detectados sería una lista muy extensa, por ejemplo, en análisis practicados en aire contaminado, congelado a la temperatura del oxígeno líquido, se obtuvieron concentraciones de alrededor de 1 PPM. de material orgánico y más de 80 compuestos diferentes, haciendo su identificación prácticamente imposible.

Algunos de los compuestos identificados incluyen cresol, fenol, xileno, etil benzeno, tolueno, -

benzeno, estireno, pineno, 3 metil -1- penteno, 3 - hexeno, 2 - penteno, isohexano etanol y seis diferentes hidrocarburos clorados. Ausente de esta lista, está el metano, el -- cual como anteriormente se indicó, está normalmente presente en el aire en una concentración significativa y medible.

Las mayores fuentes de compuestos orgánicos a la atmósfera son los combustibles parcialmente quemados, así como la evaporación de combustibles y disolventes in-- dustriales.

Cuando se trabaja un motor de combustión in terna sin carga, o cuando se "frena con el motor" o cuando se le inyecta más combustible del necesario, se desperdi-- cia sin aprovechar su energía; cuando una caldera no está-- bien carburada requiere combustible en exceso para produ-- cir el vapor necesario, y este exceso sale a medio quemar.

La caja del cigueñal contiene aceite lubri-- cante, que se calienta cuando trabaja y despide humos del-- mismo por el respiradero.

El tanque de combustible vaporiza y despide también vapores al exterior; igual pasa mientras se está - llenando en la estación de servicio y cuando ocurren derra-- mes durante el llenado del mismo.

En la industria se usan muchos compuestos orgánicos volátiles que pueden contaminar la atmósfera - si se manejan en tanques abiertos, o si se ventean a - - ella, o si se derraman. Lo mismo sucede si se descargan libremente residuos o subproductos que no se quieren recuperar y que contienen materiales orgánicos.

Todos estos compuestos pueden ser contami nantes de por sí o transformarse en contaminantes por -- efecto del ozono, de los óxidos de nitrógeno o por la -- luz.

En Estados Unidos el tetraetilo de plomo - que se agrega a las gasolinas para hacerlas menos deto-- nantes e incrementar su octanaje, se rechaza, no porque sea un problema de contaminación en sí, pues ello está - muy discutido, sino porque envenenan los catalizadores - en los escapes para completar la combustión de los gases que no han sido quemados por completo, y les impide rea- lizar su cometido.

Hay otras substancias que pueden causar - problemas de contaminación si se dejan ir a la atmósfera, y que son manejadas o producidas en algunas industrias.- Por ejemplo, el ácido sulfurico, el amoníaco, el cloro,- el ácido fluorhídrico, el ácido clorhídrico, los aldehí-

dos, las cetonas, etc. Estos pueden ir a la atmósfera ya sea porque se descarguen a ella como residuos no recuperables, o por errores de operación y manejo.

OLORES.- En la industria química se manejan sustancias que causan molestias a los habitantes de la zona por su mal olor, como son los compuestos orgánicos que contienen S, N, o radicales OH, como el H<sub>2</sub>S, los mercaptanos, el fosgeno, los carbonilos, los aldehídos, la piridina, la acroleína, los fenoles, los cresoles, el cloro, el benzeno, el amoníaco, el bisulfuro de carbono, etc.

La industria del petróleo, es una de las que podrían ser clasificadas como "mal olientes", lo mismo los rastros, cuando no operan con óptimas condiciones de limpieza, y las industrias que benefician residuos de animales, cuando no operan en condiciones mínimas de higiene.

Otras fuentes de contaminación, son las fábricas de papel, pinturas y barnices, fertilizantes, alimentos balanceados, hule, jabones, detergentes, industrializadoras de pescado, etc.

En el campo, los criaderos de cerdos cuando no se tienen bien aseados y los campos que se fertilizan con excremento de animales, sobre todo, de cerdo.

Las plantas de tratamientos de agua, princi

palmente los lodos activados, las piletas y las fosas de sedimentación.

RUIDO.- Las principales fuentes de contaminación por ruidos están en las ciudades, sobre todo en las más pobladas.

El tránsito es una de ellas, los autobuses, los tranvías, los trenes, los automóviles y las motocicletas elevan el nivel del ruido a un grado tal que dificultan la conversación durante el día, e impiden descansar durante la noche y provocan estado de tensión nerviosa.

Los trabajos eventuales de construcción de obras públicas principalmente sí usan equipos neumáticos o maquinaria pesada, los equipos de demolición, etc., son, en ocasiones, contaminantes ambientales por medio del ruido.

Las industrias suelen tener problemas de ruidos.

RADIACION.- El hombre está sujeto a dos tipos de radiación: la natural que incluye las radiaciones cósmicas y que equivalen a 0.1 rads/año, y la radiación eventual, variable, que proviene de radiografías.

En la industria cada vez más se están usando radioisótopos y equipos medidores a base de radiactividad. La absorción de todas estas radiaciones por el individuo pueden controlarse mediante programas de dosimetría y exposición.

Las pruebas de bombas atómicas contaminan -- las capas altas de la atmósfera con polvo radiactivo, el cual viaja de un lugar a otro creando problemas internacionales, y sedimenta, llevando su radiactividad al agua, a los vegetales, a los animales, y, finalmente, al hombre. Los residuos de combustibles radiactivos de plantas eléctricas u otras industrias si no se desechan adecuadamente, se pueden constituir en un problema de contaminación, cuya absorción de radiaciones sería casi imposible de controlar. Se sabe de graves daños ocasionados por estas radiaciones.

MICROORGANISMOS.- La contaminación por microorganismos tiene lugar cuando por diversas razones se tiran a las calles o a los basureros materiales infectados y desperdicios que sirven como materia de cultivo donde -- proliferan al ser levantados por el aire, o por los diversos insectos, penetran en las personas en quienes incuban, causándoles diversas enfermedades.

Existen ciertas circunstancias geográficas y meteorológicas que dirigen las CORRIENTES DE CONTAMINAN-

TES, concentrándolos o deteniéndolos en lugares donde -- pueden cambiar su naturaleza, hasta el grado de conver-- tirse de incapaces a causar daños, perjuicios, ni molestias en otros de mucha gravedad.

Cuando los núcleos de población están mez-- clados con las fuentes de contaminantes es muy fácil que sean afectados por ellos. Lo mismo pasa cuando dichos -- núcleos están situados viento abajo de las fuentes de -- contaminación.

Cuando la velocidad del viento es baja, -- ya de por sí, o porque haya montañas que obstruyan su co-- rriente, o porque el lugar está localizado en una depresi-- ón del terreno, los contaminantes producidos no se di-- funden tan fácilmente en la atmósfera y tienen más proba-- bilidades de concentrarse y de hacer contacto con quie-- nes pueden dañar.

### 1.3 ALGUNAS REACCIONES EN LA ATMOSFERA.

Las sustancias emitidas en la atmósfera-- están sujetas a una variedad de influencias físicas y -- químicas que pueden conducir a la formación de productos dañinos a partir de otros que no lo son, o al contrario, volver inofensivas algunas sustancias peligrosas; las -- investigaciones de estas reacciones son útiles, al esta-- blecer la naturaleza de los precursores de otras substan--

cias encontradas en el aire, habiéndose llevado a cabo una profunda investigación para explorar detalladamente el mecanismo de estas reacciones, así como el efectos de los -- productos resultantes en los fenómenos fisiológicos y toxicológicos en las plantas y en los animales.

Las emisiones que sufren estos cambios son generalmente productos de la actividad humana, tanto por - actividades industriales como individuales, y representan una variedad de materiales inorgánicos y orgánicos. Aún - más complicados son los productos de transformación secundaria que en grandes cantidades se mezclan con los componentes naturales del aire y permanecen en la atmósfera durante un tiempo considerable. Durante este tiempo de perma--ncia, las moléculas inestables volverán a ordenarse o se unirán a otras sustancias. Tanto los productos primarios como los secundarios, están expuestos a cambios posterior--es a través de la oxidación y de las reacciones fotoquímicas.

Las tendencias generales hacia la formación de productos estables en la atmósfera, se ven en un ejem--plo práctico en el efecto de la reacción atmosférica en -- las concentraciones de los contaminantes emitidos en la -- Ciudad de Los Angeles. Utilizando como referencia una emisión conocida de monóxido de carbono, se calcularon las -- concentraciones atmosféricas esperadas de otros contaminan



tes, a partir de unos datos de fuentes conocidas que se compararon con las medidas reales de la atmósfera.

Este estudio demostró que los óxidos de nitrógeno, dióxido de azufre, e hidrocarburos encontrados, son menores a las cantidades calculadas de la emisión de las fuentes conocidas.

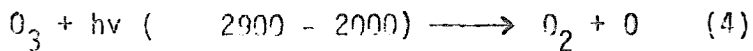
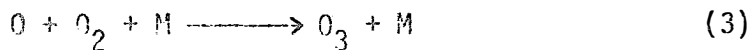
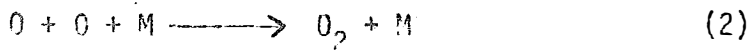
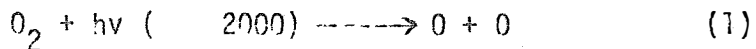
Por otra parte, los aldehídos y los ácidos orgánicos, productos de oxidación de los hidrocarburos, habían aumentado sobre sus concentraciones calculadas.

Una comparación intentada para el balance de la contaminación ambiental de las emisiones de los automóviles antes y después de ser expuestas a las influencias atmosféricas, se encuentran en el estudio de Weaver y Cal. A partir de sus análisis de datos espectrográficos de condensados de smog, puede deducirse una oxidación gradual de hidrocarburos y la desaparición de las oleofinas más sencillas con la formación de oxígeno en compuestos carbonílicos y ácidos.

Las especulaciones acerca del resultado final de las reacciones de los materiales orgánicos e inorgánicos en la atmósfera, pueden hacerse casi con certeza. A través de la turbulencia y la difusión, las

substancias liberadas a nivel del suelo estarán expuestas finalmente a las condiciones de la atmósfera superior, y resultarán susceptibles a los fotones de alta energía, los cuales dividirán, inclusive, las moléculas más estables. Es en estas regiones donde el oxígeno molecular se disocia y en alturas superiores a 50 millas, el oxígeno está presente casi exclusivamente en forma monoatómica. En niveles más bajos, donde las concentraciones son más altas, los átomos monoatómicos completamente reactivos se combinarán parcialmente para formar oxígeno molecular diatómico y ozono triatómico. La región de la concentración mayor de ozono, se localiza entre 10 y 20 millas sobre la tierra. Las reacciones del oxígeno en la atmósfera superior se resumen en las ecuaciones siguientes:

(M representa una energía que acepta un tercer cuerpo).



Generalmente se supone que, a través de la mezcla continua que se lleva a cabo en la atmósfera, parte del ozono se transporta hacia abajo para establecer la concentración de 0.03 PPM. de ozono encontrado normalmente en la atmósfera inferior. En las regiones de la atmósfera su

perior, se presentan varios óxidos de nitrógeno  $N_2O$ ,  $NO_2$ . Sus reacciones con el ozono han recibido una atención -- considerable por su relación con los fenómenos de res---plandor atmosférico.

Para los propósitos del control de la contaminación ambiental, generalmente estamos interesados - en la cadena de sucesos que precede a la formación de -- productos finales estables. La investigación de los intermeriarios participantes en las reacciones de varias - substancias es muy complicada, pero podemos establecer - algunas simplificaciones para el estudio de las reacciones atmosféricas. Uno de los primeros requisitos es que la velocidad de reacción sea razonablemente rápida, de - manera que las reacciones se llevan a cabo durante el -- tiempo en que los contaminantes estén aún en el área que está siendo estudiada, y estén presentes en concentraciones suficientemente altas como para afectarnos en cierta forma.

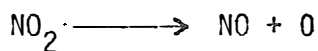
La gran preponderancia de algunos constituyentes atmosféricos sobre otros, es otro factor que -- nos guía al predecir la probabilidad de ciertas reacciones. Por ejemplo: la concentración relativamente alta de oxígeno lo hace uno de los participantes más importantes en varias reacciones en la atmósfera.

Debido a que las velocidades de las reacciones dependen de las concentraciones de los reactivos participantes, las reacciones con oxígeno son muy grandes en -- comparación con otras de otros contaminantes. Esto mismo es cierto, aunque en un grado menor, para las reacciones -- con agua y bióxido de carbono, que están presentes también en concentraciones considerablemente altas.

Para que las reacciones químicas sean llevadas a cabo, es necesario añadir una cierta cantidad de -- energía derivada de las colisiones moleculares o de las radiaciones. Generalmente, la temperatura terrestre está limitada a una escala que no suministra suficiente energía -- para la mayoría de las reacciones, así los procesos activados por la luz, toman un lugar más importante en las reacciones atmosféricas y pueden considerarse los iniciadores de la mayoría de las reacciones oscuras, donando átomos -- y moléculas con la energía de activación necesaria. En la escala visible y especialmente en la ultravioleta del espectro solar, los enlaces químicos pueden romperse, y el único límite establecido se debe a la presencia de la capa de ozono en la atmósfera superior, la cual no permite que radiaciones de cierta longitud de onda lleguen a la superficie -- de la Tierra.

Así, por ejemplo, vemos que la energía contenida en el área de longitud de onda de infrarrojo es relati-

vamente pequeña, comparada con la que se necesita para la rotura de enlaces entre átomos, talos como los de carbono-hidrógeno, pero cuando la longitud de onda es de -- 100 Kcal. por mol., las moléculas comienzan a vibrar y a girar y a calentarse hasta que se vencen las fuerzas que mantienen a sus átomos juntos. Un ejemplo típico de una reacción primaria fotoquímica, es la fotodisociación del dióxido de nitrógeno. La fuerza del enlace entre el nitrógeno y el oxígeno está en el orden de la energía correspondiente a las longitudes de onda más pequeñas de 4500 A; de hecho, la fotodisociación se lleva a cabo en longitudes de onda más pequeñas de 3800 A; sobre esta región la molécula "excitada", retiene la energía sin disociarse hasta que pierde la energía adicional emitiendo luz en fluorescencia o fosforescencia, o se disocia de la siguiente manera:



En otros casos, los átomos y las moléculas que recibieron la energía adicional pueden transferir ésta a otras moléculas, este principio parece ser de importancia para las reacciones atmosféricas con oxígeno, que aunque sólo absorbe débilmente en la terminación roja del espectro visible, la concentración alta en la -- cual se presenta al oxígeno, suministrará un número grande de moléculas excitadas, las que posiblemente pueden -

reaccionar con el ozono y con los hidrocarburos para formar radicales alquilo. Ambas reacciones son de especial importancia en los estudios de la contaminación ambiental.

Además de las limitaciones provocadas por las diferentes absorbancias de los materiales, existe un factor importante a considerar que es la intensidad variable de la luz, en remisiones téóricas extensas, se ha encontrado que la luz solar que pasa por la atmósfera está sujeta a dispersiones, reflejos, refracciones, difracciones y absorciones moleculares y de partículas, además, la intensidad depende de las longitudes de la trayectoria de la radiación solar directa, y es una función del ángulo del cenit y del reflejo de la superficie. En condiciones favorables a la dispersión, la absorción puede ser mayor en longitudes de onda corta que en la de la luz solar directa. La dispersión dentro de la capa contaminada puede hacer que el porcentaje de absorción en la parte superior de la capa sea mayor que en la inferior, y al medio día, el porcentaje de absorción promedio dentro de la capa puede ser 20 - 30% mayor de lo que sería en la ausencia de la dispersión. En el nivel del suelo se determinó que durante el período agosto-noviembre de 1954, el promedio total de la radiación en el centro de Los Angeles, era un 10% inferior a la que debería haber sido en ausencia de la contaminación. Las medidas del espectro radiómetro demostraron que en momentos de contaminación intensa, la radiación solar se reducía a más del

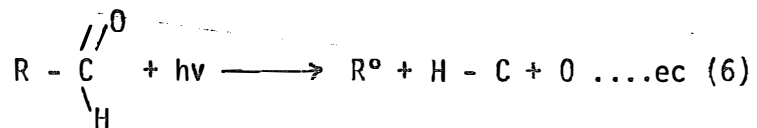
80% en la región ultravioleta cerca de 3200 Å.

### REACCIONES FOTOQUÍMICAS PRIMARIAS.

La fotodisociación del dióxido de nitrógeno en óxido nítrico y oxígeno atómico parece ser el proceso fotoquímico primario más importante.



Sigue en importancia la fotodisociación de los aldehídos en radicales libres.



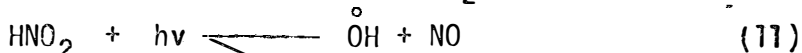
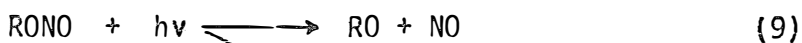
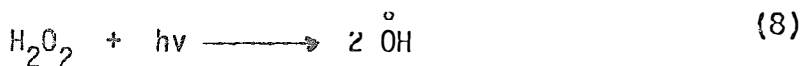
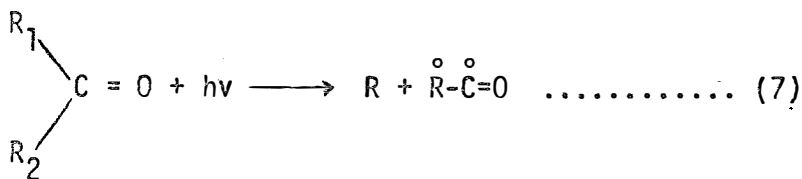
Esto es probablemente cierto para la mayoría de las áreas urbanas modernas, aunque, bajo circunstancias diferentes y patrones diferentes de emisiones, el papel dominante del dióxido de nitrógeno puede ser adoptado por otros absorbentes primarios, compuestos orgánicos de muchos tipos, halógenos y otros compuestos inorgánicos, como partículas de óxidos metálicos.

### FORMACION DE RADICALES LIBRES.

Un aspecto importante de las reacciones atmosféricas es la formación de los radicales libres, éstos

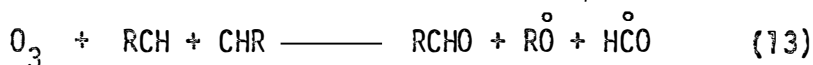
se encuentran en muy bajas concentraciones, en menos de un PPM, durante períodos de minutos, e incluso de horas, se ha sugerido la posibilidad de que estos productos intermedios puedan actuar en las reacciones que producen irritación de los ojos. Los radicales libres se producen en la fotodisociación de aldehídos, como se mostró en la ecuación (6), pero también se forman a partir de un gran número de otros compuestos que absorben radiación solar. Estos compuestos incluyen aldehídos, acetonas, nitratos de alquilo, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos, ácidos nitroso y nítrico.

La formación de radicales libres puede indicarse de la siguiente manera:

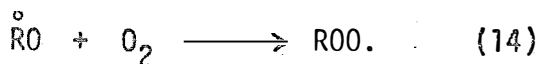




Algunas reacciones que no son procesos primarios fotoquímicos, también pueden generar radicales libres, una de ellas, es la reacción del ozono con olefinas.- Ejemplo:

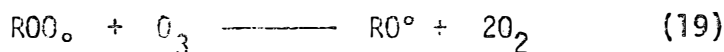


Los radicales libres se podrían encontrar rodeados de moléculas de oxígeno, pudiéndose entonces formar los radicales libres de peróxidos, la ecuación (14) nos muestra esta reacción:



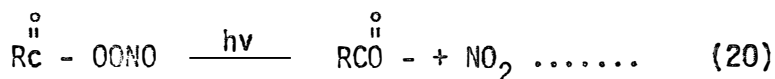
Los radicales de los peróxidos reaccionan rápidamente con óxidos de nitrógeno y otros contaminantes primarios del aire y con otros derivados, produciendo una variedad de productos como nitrato de alquilo, de peroxiacilo, alcoholes, éteres, ácidos y peroxiácidos. - Unos ejemplos de estas reacciones secundarias son los siguientes:





REACCIONES EN CADENA.

Los productos de reacción secundaria nuevamente quedan sujetos al ataque químico y fotoquímico, por ejemplo, la descomposición fotoquímica de un nitrito de peroxiacilo puede resultar en la formación del radical decilato y del dióxido de nitrógeno.

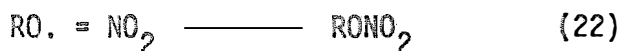


Muchas reacciones de los radicales libres, como los que se muestran en las ecuaciones (14), (15), (17), (18) y (19), producen otros radicales libres como productos. Debido a que los radicales libres producidos también son altamente reactivos, participan en reacciones similares produciendo, incluso, otros radicales. La secuencia de los pasos que comprenden estas especies, semejan una cadena de reacciones unidas por medio de los radicales producidos en una etapa y consumidos en la siguiente, tal cadena podría ser interminable salvo por la posibilidad de las reacciones que terminan sin la formación de radicales libres, como, por ejemplo, en las ecuaciones (16) y (21).



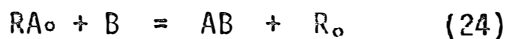
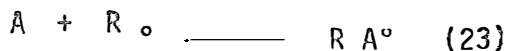
Los pasos que terminan en cadena que pueden

ser encontrados en la atmósfera son de tres tipos, principales a) aquellos en los cuales dos radicales libres interactúan  $Ec(21)$ , b) aquellos en los que un radical libre reacciona con óxido nítrico o dióxido de nitrógeno, como en la ec (16) y (22)



c aquellos en los que un radical choca con la superficie de una partícula y se adhiere, contribuyendo a la formación de una gotita polémica.

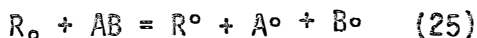
Las reacciones en cadena de un gran número de escalones o pasos son comunes en reacciones fotoquímicas en fase gas; por lo general, estas cadenas largas, comprenden una extensa repetición de un corto grupo de reacciones que empiezan y terminan con especies radicales activas particulares. Las ecuaciones (23) y (24) ilustran esquemáticamente un par de reacciones de este tipo:



El resultado neto de este par de reacciones (tomadas en secuencia) es la conversión de una molécula de su producto de adición. Debido a que el radical  $R$

surge en la terminación listo para entrar en otro ciclo, - el rendimiento del producto después de un gran número de - ciclos, puede ser mucho más grande que la cantidad de las- especies de radicales presentes en el sistema. En la quími- ca de la contaminación ambiental, tales mecanismos pueden- responder por la conversión rápida del óxido nítrico a di- óxido de nitrógeno y por la acumulación del ozono en el -- smog de la luz solar.

Además de los tipos de reacciones tratadas- anteriormente, los radicales libres también pueden partici- par en reacciones de ramificación, en las cuales surgen -- más radicales de la reacción que los que participan. Tal- reacción se muestra esquemáticamente en la ec (25), donde- la interacción del radical con una molécula excitada resul- ta en la producción de dos radicales nuevos.



Con frecuencia se alcanza un resultado simi- lar siguiendo una secuencia de dos o más pasos elementales, de los cuales el último comprende la disociación de una mo- lécula energizada en dos fragmentos radicales. Si el nú- mero de los pasos de ramificación no es demasiado pequeño- comparado con el número de los pasos que terminan en cade- na, puede ocurrir una acumulación muy rápida de radicales libres en tales sistemas. Esta es una situación típica de

las reacciones explosivas, aunque las cadenas de ramificación también pueden incluirse en los sistemas atmosféricos.

### REACCIONES HETEROGENEAS.

La presencia de partículas sólidas y líquidas suspendidas en la atmósfera, necesita la consideración de reacciones que puedan ocurrir dentro de las partículas o en sus superficies. En gotitas acuosas por ejemplo, las reacciones de neutralización proceden más rápidamente que en la fase de gas. Además, tales reacciones, como la oxidación del dióxido de azufre a sulfatos (o ácido sulfúrico), ej. la hidrólisis de algunos de los óxidos de nitrógeno o ácido nítrico, pueden ser estimuladas por catalizadores disueltos en gotitas de agua.

Nuevamente, la descomposición de los productos de oxidación orgánica intermedia de ácidos más estables y polímeros, continúa en estado líquido, a pesar de que empezó como una reacción gaseosa.

Las gotitas acumuladas del aire contaminado con material orgánico, muestran la presencia de una película de material polimérico, encerrado en una solución acuosa que contiene constituyentes orgánicos e inorgánicos. El efecto catalítico del carbón y de los polvos de óxido de metal en la oxidación es muy conocido, -

substancias como el ozono se descomponen, por otra parte,-- se acelera la oxidación del material orgánico.

La luz juega un papel importante en las reacciones heterogéneas, por ejemplo, se ha demostrado que las superficies de óxido de zinc y agua, forman peróxido de hidrógeno con la irradiación, se fotosensibiliza el óxido de zinc para formar el peróxido. En este proceso se forman los electrones de fotoconducción, lo cual resulta en la transferencia del electrón y en los fenómenos subsecuentes de la reducción de oxidación en la superficie de cristal. La formación fotosensibilizada del peróxido de hidrógeno y la oxidación de los compuestos orgánicos por medio del óxido de zinc, no se limitan al medio líquido de agua, sino también-- se han establecido para dos medios no acuosos y los gases.

### PREDICCIÓN DE LAS CONCENTRACIONES ATMOSFERI- CAS.

En principio, las concentraciones de los contaminantes en las atmósferas urbanas podrían predecirse antes de que ocurrieran, si se conocieran los lugares y por--centajes de las emisiones contaminantes, junto con los parámetros metereológicos necesarios para especificar el movimiento de las masas de aire. En la práctica, la información disponible sobre estos dos aspectos, por lo general es extremadamente superficial, no obstante, debido a la importan

cia de cierto grado de previsión cuantitativa al planear las medidas para el control de la contaminación ambiental, los intentos para predecir la calidad del aire continúan. Con el suficiente mejoramiento en los métodos de la recopilación y utilización de datos puede esperarse un progreso cuantioso.

La simulación matemática de la dispersión atmosférica de las emisiones de las chimeneas, ha recibido mucha atención. Este problema se ha enfocado, principalmente, en términos de distribución local de las emisiones que se supone son químicamente estables, pero si el enfoque se cambia a los contaminantes atmosféricos -- que sufren reacciones posteriores, se introducen nuevas complicaciones. Por ejemplo, el dióxido de azufre puede emitirse por las chimeneas de las calderas junto con cenizas que contengan óxidos de un metal catalítico, que bajo ciertas condiciones de humedad puede llevarse a cabo una apreciable conversión del dióxido a trióxido de azufre y transformación a ácido sulfúrico dentro del chorro de humo (pluma) de la chimenea. En tal caso, la cinética de la conversión catalítica sería esencial para poder hacer una predicción, ya sea de la concentración de uno o del otro, dentro de la pluma del humo o en la atmósfera.

La producción de los contaminantes secundarios, fotoquímicos en la atmósfera, depende de la energía de la luz solar y procede más efectivamente cuando el sol está más brillante; el clima adecuado el ciclo diario del sol nos lleva a ciclos en las concentraciones, tanto de los contaminantes primarios reactivos, como de los productos fotoquímicos. Con una sustancia como el ozono que se produce y consume simultáneamente en las reacciones atmosféricas, el problema de la predicción es particularmente difícil. No obstante, Frenkiel ha ofrecido un tratamiento muy interesante, por medio del cual estimó las contribuciones relativas de los vehículos motorizados, la industria, y otras fuentes para el ozono, como una función de un día en una localidad urbana. Los cálculos se basaron en un modelo hipotético de la distribución de las fuentes de contaminación y en ciertas hipótesis relacionadas con la cinética de la formación de ozono. Una de las conclusiones importantes en este estudio, es que debido a las reacciones químicas en la atmósfera, las contribuciones de las diversas fuentes para las concentraciones de ozono, no son simplemente aditivas, pues se encontró que el valor de concentración esperado para el ozono cuando todas las fuentes -- supuestas están actuando, no corresponde a la suma de los valores individuales encontrados para las demás. Estos resultados explican que al predecir las concentraciones atmosféricas, es peligroso depender exclusivamente de hipótesis no estudiadas, relacionadas con la cinética de las - -





la oxidación en la fase de gas es inmensamente lenta; aunque la absorción de la luz por el  $\text{SO}_2$ , alcanza al ultravioleta cercano, la oxidación fotoquímica también es lenta, - los cálculos del porcentaje de conversión en la luz solar-natural intensa, varían de 0.1% por hora a 0.4% por minuto.

Las gotitas de ácido sulfúrico, principalmente con un diámetro de menos de 0.5 u, se forman contribuyendo a la nebulosidad de las áreas pobladas. Este porcentaje sólo se ve aumentado ligeramente por la presencia del dióxido de nitrógeno.

En áreas donde se presentan materiales fuertemente oxidantes, tales como el dióxido de nitrógeno, el ozono, los peróxidos y los radicales de peróxido libres, - podemos esperar una reacción más rápida. Se ha demostrado que las emisiones de los automóviles y también las oleofinas en presencia de óxidos de nitrógeno, causan una oxidación más rápida del  $\text{SO}_2$  por los oxidantes producidos fotoquímicamente.

Tan pronto como se haya llevado a cabo una cierta oxidación de  $\text{SO}_2$ , se forman las gotitas y se establece la etapa para las reacciones en la fase líquida. - Este fenómeno se ha estudiado de una manera muy ingeniosa, en gotitas simples, por los trabajadores de la Universidad de Illinois, descubrieron que el porcentaje de oxidación --

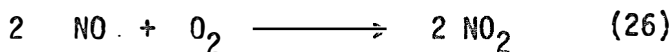
del  $\text{SO}_2$  habfa aumentado materialmente por la presencia de hierro y sales de manganeso.

Quizá esta oxidación acelerada puede efectuarse en neblinas y en las plumas de humo de las hime--neas. El resultado final del efecto combinado de estos tipos diferentes de reacción, es la formación de ácido sulfúrico, que se transforman en sulfatos, como el de amonio y principalmente de calcio.

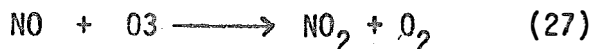
#### OXIDOS DE NITROGENO.

Los óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera son  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ . Además, los ácidos nitroso y nítrico se han encontrado también libres, o en forma de sales. El óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) está presente como un componente atmosférico regular, en concentraciones del orden de 0.5 PPM. Su estabilidad lo hace parecer improbable de jugar un papel importante en reacciones atmosféricas a bajo nivel. Los óxidos de nitrógeno mayores se forman en procesos químicos, tales como las nitraciones, pero el contribuyente máximo es la combustión a temperatura alta, por medio de la cual se forma el óxido nítrico.

El óxido nítri ( $\text{NO}$ ), reacciona con el oxígeno para formar dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), conforme a la ecuación (26)



En condiciones de equilibrio, la mayor parte del NO se oxida a NO<sub>2</sub>; en una concentración de 1000 PPM, se observa que el NO incoloro se vuelve café con la formación de NO<sub>2</sub> en cuestión de segundos. La velocidad de la oxidación es mucho más lenta, a concentraciones bajas como las que se presentan en la atmósfera; por ejemplo, en 1 PPM se requieren 100 horas para obtener una conversión de 50% de NO a NO<sub>2</sub>, en 0.1 PPM, el período medio es de 1000 horas; sin embargo, el ozono oxida al óxido nítrico mucho más rápidamente.



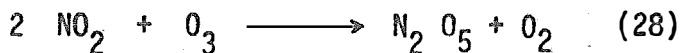
y se calcula que en concentraciones de 1 PPM el período medio de vida del NO es de 1.8 segundos en esta reacción.

Si ambos reactivos se presentan en 0.1 PPM, se requieren sólo 18 segundos para una oxidación total.

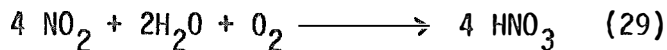
Fotoquímicamente, el dióxido de nitrógeno es fuertemente activo, absorbe la luz sobre toda la escala visible y ultravioleta del espectro solar que se encuentra en la atmósfera inferior. Desde 6,000 Å hasta aproximadamente 3,800 Å, el espectro indica la formación de moléculas excitadas. Bajo 3,800 Å, el NO<sub>2</sub> se disocia para produ

cir átomos de NO y de oxígeno conforme a la ecuación (5). En la atmósfera el oxígeno atómico se combina con el oxígeno molecular, ecuación (3) formando el ozono; en este proceso de dos pasos se producirán cantidades iguales de NO y el O<sub>3</sub>, y, como hemos visto anteriormente, la reacción rápida entre el NO y el O<sub>3</sub>, harán disminuir considerablemente la cantidad total del ozono encontrado. Cuando el dióxido de nitrógeno se presenta en una concentración de 1 PPM, el ozono formado en este proceso es de 0.1 PPM; en 0.1 PPM de NO<sub>2</sub> es de 0.03 PPM, indicando que los niveles altos de ozono encontrados en Los Angeles y en otros lugares, no se explican por este proceso.

En áreas donde la concentración de ozono es alta, el NO<sub>2</sub> se oxida rápidamente a N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ecuación (28), el cual, posteriormente se hidrata a ácido nítrico

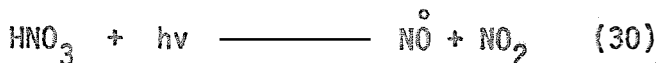


En una concentración de dióxido de nitrógeno de 1 PPM calculamos que el período medio del ozono es únicamente de 8 minutos. Los mismos resultados finales pueden obtenerse en gotitas de niebla donde la hidratación y la oxidación catalítica conducen a una conversión completa de NO<sub>2</sub> a ácido nítrico, ecuación (29).



Una suerte similar espera a cualquier cloruro de nitrosilo, que posiblemente pudo haberse formado a partir del cloruro de sodio.

Tanto el ácido nítrico como el nitroso pueden descomponerse fotoquímicamente, reformando los óxidos inferiores conforme a las ecuaciones (11), (12) y (30)

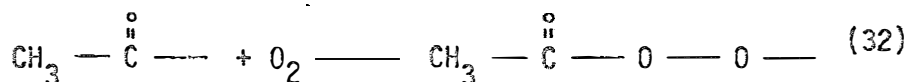


La reactividad de los óxidos de nitrógeno, conduce a muchas reacciones con contaminantes orgánicos: - estos productos de reacción se tratarán con más detalles - más adelante.

En general, observamos que los procesos atmosféricos tienen a convertir los óxidos de nitrógeno en ácido nítrico; estas oxidaciones pueden llevarse a cabo en horas o días, y durante este tiempo, los óxidos de nitrógeno participan en un número de reacciones complicadas, en las cuales se pasa de un lado a otro en las diversas etapas de oxidación. Sin embargo, con el tiempo terminan como nitratos, los cuales se separan del óxido de nitrógeno de la atmósfera por medio de la lluvia. Un porcentaje más pequeño se encuentra en los aerosoles como derivados nitro en grandes moléculas de polímeros orgánicos.

OXIDACION DE LOS MATERIALES ORGANICOS.

La mayor parte de las sustancias orgánicas se oxidan lentamente, cuando se exponen a las influencias atmosféricas, a gran escala; estas oxidaciones se llevan a cabo al evaporarse las pinturas al estarse secando en la descomposición de los alimentos, la desintegración del caucho, la formación de goma en los productos de petróleo, y en la decoloración de pigmentos. El mecanismo común a estas reacciones, comprende cadenas de reacción, iniciadas por la separación de un átomo de hidrógeno de la molécula orgánica, dejando un radical libre. Esto es seguido por la adición de una molécula de oxígeno al radical; el peróxido formado puede separar un átomo de hidrógeno de otra molécula orgánica y formar otro radical. Un ejemplo es la reacción de los aldehídos con oxígeno y luz, en los cuales se forman los peróxidos, como se ha demostrado su presencia en los espectros infrarojos. El supuesto mecanismo que comprende radicales de ácido y peroxiacilo como miembros de cadenas de reacciones es el siguiente:



El primer paso de estas reacciones, es la formación de radicales, que es difícil para la mayoría -

de las moléculas, porque requieren energía de activación.- Esta energía puede suministrarse directamente por medio de la luz o del calor, o puede ser provocada por la introducción de moléculas activadas llamadas iniciadores, que reaccionan para generar radicales libres, aún a temperaturas ordinarias. Tales materiales se encuentran como catalizadores al secarse las pinturas, los aceites y los peróxidos usados en la polimerización de los hidrocarburos insaturados para producir plásticos y hule sintético.

En la atmósfera, las moléculas orgánicas -- están sujetas al mismo proceso, con ozono, dióxido de nitrógeno y peróxidos que sirven como iniciadores, o sensibilizadores de luz. Los diferentes radicales orgánicos generados de esta manera, supuestamente se consumen, ya sea -- por una degradación adicional, que con el tiempo produce dióxido de carbono o monóxido de carbono y agua, o por la polimerización y absorción, que incorporan estos fragmentos en la materia de las partículas suspendidas, que más tarde serán arrastradas por la lluvia.

El fenómeno conocido como smog fotoquímico fue observado por primera vez en Los Angeles, E.U., y es un ejemplo interesante de un proceso de oxidación a gran escala donde interviene el dióxido de nitrógeno como un sensibilizador de luz. Fenómeno que produce irritación en los ojos, daño a las plantas, neblina, formación de ozono.



El problema del típico smog ocurre cuando el clima es cálido y soleado produciendo una atmósfera - con un poder oxidante muy alto, debido, principalmente, - al ozono, pero en parte también a los peróxidos orgáni--cos.

Las medidas de oxidantes muestran un rit--mo diario definido, con un máximo en el día, y valores - mínimos, casi cero, por la noche.

Siguiendo con más detalle el comportamien--to de los contaminantes, se observó que durante las ho--ras antes del amanecer, cuando la actividad urbana está al mínimo, las concentraciones de los contaminantes pri--marios (monóxido de carbono, óxido nítrico, hidrocarbu--ros) aumentan lentamente cuando no hay corrientes de ai--re.)

Los contaminantes secundarios, el ozono y el dióxido de nitrógeno, permanecen en niveles insignifi--cantes en ausencia de reacciones fotoquímicas. La sali--da del sol y el crecimiento del tráfico de la mañana, --aceleran la acumulación de las materias primas necesa---rias para este fenómeno, no obstante, sin mucho efecto - en los niveles de los contaminantes hasta que el sol es--ta bastante alto, quizá dos horas después del amanecer, - para este tiempo, la producción del óxido nítrico y de -

los hidrocarburos producidos por los automóviles, está en pleno desarrollo, y el dióxido de nitrógeno empieza a ser generado a gran velocidad. Generalmente en una o dos horas más, el óxido nítrico se reduce a su conversión en dióxido de nitrógeno, el cual queda en su máxima concentración.

La desaparición del óxido nítrico en las últimas horas de la mañana, coincide con la primera aparición del ozono en la atmósfera. El ozono se acumula hasta que -- después del mediodía, alcanza un máximo que declina gradualmente en las siguientes horas. La concentración del dióxido de nitrógeno declina de su máximo, mientras el ozono aumenta, y, generalmente, es insignificante durante la tarde; el tráfico de la tarde inyecta una carga adicional de óxido nítrico en la atmósfera, la cual expulsa los indicios restantes de ozono durante las primeras horas de la noche; posteriormente la acumulación de los contaminantes primarios decrece durante el resto de la noche.

Aunque esta situación omite el efecto del movimiento del aire sobre la ciudad, indudablemente se lleva a cabo durante muchos días del año y puede reproducirse con precisión en el laboratorio.

Los efectos del smog fotoquímico pueden reproducirse en fumigaciones, donde los hidrocarburos puros o las fracciones de gasolina se exponen a la radiación solar-

en la presencia de óxidos de nitrógeno. Se obtienen resultados similares en una fumigación con olefinas y ozono, aún sin irradiación, y la investigación subsecuente ha demostrado que de hecho, el ozono se forma durante la oxidación fotoquímica de los hidrocarburos en presencia de óxido de nitrógeno. La formación del ozono explica la desintegración que sufre el caucho, observada en el área de Los Angeles. La concentración alta del ozono también es responsable por el daño a las plantas en áreas con smog fotoquímico. Estos efectos se han logrado reproducir en fumigaciones con productos orgánicos en presencia de ozono. Los productos intermedios responsables de esta acción tóxica pueden ser los complejos de adición olefínica ozono, o los productos de degradación, como los óxidos aldehídicos ( $RCHO$ ) o productos con otras agrupaciones de peróxidos. Un daño similar se observa en fumigaciones en las cuales las olefinas se fotooxidan en presencia de óxidos de nitrógeno.

Debido a que ninguno de los productos iniciales ni finales utilizados en las fumigaciones causan efectos de irritación en los ojos, se ha pensado que los que causan irritación a los ojos son los productos de oxidación intermedia.

La formación de aerosoles debida a la interacción de olefinas y dióxido de azufre se ha compro-

bado por medio del estudio de fumigaciones con hidrocarburos fotoquímicamente oxidados y también con relación a los gases producidos por los automóviles.

El material irritante de los ojos está compuesto de una mezcla de varios irritantes. Este complejo es más estable que el tóxico de las plantas y se ha estimado que su período medio de actividad es de medio día.

Una parte del efecto irritante en los ojos, puede explicarse por la presencia de los nitratos de formaldehído y acroleína, así como los de peroxiacilo. Otras sustancias lacrimógenas que podemos mencionar son: peróxidos de distintos tipos, con radicales libres, y nitro olefinas. La presencia de los aerosoles pueden intensificar la reacción fisiológica o, debido a que algunos de los polimeros formados son fuertemente oxidantes.

La composición química y los espectros infrarrojos, de estos materiales obtenidos por medio de la irradiación de gasolina u olefinas con la presencia de óxidos de nitrógeno, es similar a la que se obtuvo con los aerosoles solubles de eter, recolectados del aire en la ciudad de Los Angeles. La composición de estos aerosoles indican un estado muy avanzado de oxidación de los hidrocarburos originales.

La naturaleza química de los componentes del smog, y las reacciones atmosféricas que conducen a concentraciones altas de ozono en áreas urbanas, son debidas a los hidrocarburos fotoactivados en presencia de  $\text{NO}_2$ , los estudios por métodos de infrarrojo de estas reacciones han contribuido al descubrimiento de varios productos de degradación y oxidación intermedia. Un ejemplo de espectrograma obtenido por la irradiación de 3-Metil-heptano en la presencia de  $\text{NO}_2$ , nos muestra una gran evidencia acerca del efecto fuertemente oxidante del sistema fotoquímico. Los fragmentos de hidrocarburos se encuentran como dióxido de carbono, ácido fórmico y acetonas. La indicación de la presencia temporal de los radicales libres se ve en los nitratos y nítricos orgánicos. De especial interés es la existencia de ciertas señales del espectrograma que pertenecen a un nitrato de peróxido de acilo, que también se encuentran en espectrogramas de infrarojos de muestras de smog fotoquímico.

En un estudio similar del isobutano se encontraron numerosos productos de degradación, además de los esperados de oxidación, acetona y formaldehído, tales como monóxido de carbono, nitrato de peracetilo, óxido de isobutano, acetaldehído, isobutaldehído, propionaldehído, nitrato de etilo, nitrato de metilo, ní-

trato de etilo, óxido de propileno y metano.

La acumulación de ozono en el sistema fotoquímico se limita a una región bien definida de bajas concentraciones de óxido de nitrógeno. En general, el ozono medido durante la irradiación, es el resultante de una - - reacción con luz que lleva a la formación de ozono (ecuación (3)), y reacciones que no requieren de luz que lo destruyan (ecuaciones (13) y (19)). Entre éstas se encuentran las de oxidación del óxido nítrico a dióxido de nitrógeno y ácido nítrico; la formación de nitro polímeros, y las reacciones con olefinas y otros hidrocarburos. La - - reacción entre la formación y la destrucción del ozono, se puede entender con el caso de la irradiación de 3-metilheptano y dióxido de nitrógeno.

La diferencia de la velocidad inicial de - - formación de ozono es de aproximadamente 0.2 PPM. por hora, establece una concentración de 0.9 PPM. en cinco horas. Para entonces, ambas velocidades se han vuelto prácticamente iguales y se mantiene un nivel constante cerca de 1 PPM., - hasta que, después de 25 horas, la velocidad de la formación disminuye y el ozono desaparece. Esta combinación de reacciones con luz y a oscuras, explica la limitada área - de concentraciones de  $\text{NO}_2$  en las que puede ocurrir la acumulación de ozono, también es un indicio de que el asociar el efecto oxidante del ozono con la irritación de los ojos es-

relativa. La velocidad ligeramente más rápida de reacción con luz del ozono, disminuye notablemente cuando hay menos luz disponible, en tanto que la reacción obscura que conduce a los productos irritantes, no se afecta. El exceso de ozono se consume rápidamente en estas reacciones oscuras, y su período medio es de una hora solamente, comparado con medio día para los productos de reacción irritante. Como resultado, se advierte, a menudo, la irritación muchas horas después de la puesta del sol, cuando el ozono y en consecuencia el oxidante, están ausentes prácticamente.

Una prueba sistemática de un gran número de hidrocarburos, y sus derivados, ha demostrado que la formación de ozono durante la oxidación fotoquímica es un fenómeno general, provocado por alcoholes, aldehídos, acetonas y ácidos.

Los buenos formadores de ozono son especialmente las olefinas, aldehídos y alcoholes. Los hidrocarburos inferiores saturados del metanoalheptano, no forman una cantidad apreciable de ozono en esta reacción fotoquímica catalizada por dióxido de nitrógeno.

Un estudio similar sobre las propiedades de diversos compuestos que irritan los ojos, también -

demonstró que las olefinas son superiores a otros hidrocarburos en la formación de dichos irritantes.

En los momentos en que se producen concentraciones óptimas de ozono por la presencia de hidrocarburos y sus derivados, una vez que de éstos compuestos se oxida selectivamente, con olefinas, por lo tanto, las nubes de contaminación pierden gradualmente sus formadores más rápidos de ozono, de cuya formación se hacen cargo entonces los aldehídos, cetonas y olefinas de reacción más lenta; de esta manera se mantiene el nivel de ozono por un período más largo de tiempo.

#### REACCIONES EN CADENA EN EL SMOG FOTOQUIMICO.

Uno de los problemas de la fotoquímica de las atmósferas urbanas, es entender cómo se desarrolla el poder oxidante de la atmósfera irradiada. La paradoja es que partiendo de los contaminantes que se reconocen como agentes reductores, tales como el óxido nítrico y el dióxido de azufre, y de hidrocarburos que no tienen poder oxidante, al efecto final de la luz solar viene la producción de agentes oxidantes tan potentes como el ozono.

Evidentemente, la clave se encuentra en la producción de los átomos de oxígeno, por medio de la fotodisociación del dióxido de nitrógeno, pero aún dada la presencia de tres átomos de oxígeno, hay dificultad de expli-



car el curso de los sucesos. Hay varias reacciones alternativas a la mano, aún en la ausencia de hidrocarburos. - Pueden reaccionar con oxígeno molecular para formar ozono; con dióxido de nitrógeno para producir oxígeno molecular y óxido nítrico, o con óxido nítrico para formar dióxido de nitrógeno. Debido a que el oxígeno molecular es el -- más abundante, el ozono puede unirse con óxido nítrico para regenerar dióxido de nitrógeno, o con éste para produ- cir trióxido de nitrógeno, dejando libre una molécula de oxígeno en cada caso. El trióxido de nitrógeno también - es un agente oxidante poderoso, pero al reaccionar con el óxido nítrico, para regenerar dióxido de nitrógeno. El - resultado final de estas reacciones es que el dióxido de nitrógeno se regenera casi tan rápidamente como cuando hace la fotólisis. Sin embargo, ya se mantiene la irradiación, el sistema debe contener pequeñas concentraciones - en estado constante de oxígeno atómico, ozono, óxido ní- trico y trióxido de nitrógeno.

Si el óxido nítrico y los vapores orgáni- cos se inyectan en tal sistema, el óxido nítrico pronto - se convierte en dióxido de nitrógeno. Esto presenta la - paradoja de un sistema de fotoreacción, en el que las es- pecies absorbentes primarias hasta cierto punto no desapa- recen, sino se acumula como resultado de las reacciones - que siguen a la fotodisociación.

La respuesta más probable a esta paradoja, es que el hidrocarburo, que reacciona con átomos de oxígeno, produce radicales libres que inician cadenas de reacción, - las cuales incluyen al oxígeno molecular y por medio de él - consumen óxido nítrico, sin la disociación del dióxido de - nitrógeno, a una velocidad igualmente rápida.

Se ha encontrado evidencia de que los átomos de oxígeno están implicados en las reacciones con hidrocarburos en los sistemas de foto-oxidación, al menos en ciertos casos, por medio de experimentos en los cuales los productos que contienen oxígeno se identificaron y compararon con aquellos encontrados en las reacciones oscuras con átomos de oxígeno y ozono respectivamente. Los productos obtenidos, se parecen a aquellos producidos por átomos de oxígeno más que por los de ozono. Así pues, en la foto-oxidación del isobutano con dióxido de nitrógeno, el óxido del isobutano fue un productos fácilmente observado, en tanto que la reacción entre el ozono y el isobutano en la oscuridad (en concentraciones comparables) no produjo ninguna cantidad -- perceptible de óxido de isobutano.

La evidencia de que los radicales libres están implicados en los sistemas de foto-oxidación, surge -- principalmente de la cinética detallada de tales sistemas. -- La velocidad excesiva de la desaparición de hidrocarburos; -- cuando la velocidad en la que un hidrocarburo olefínico se-

consume, se compara con las velocidades esperadas en la reacción con oxígeno atómico y ozono, a menudo produce un exceso inexplicable; es decir, las velocidades esperadas no se aumentan a la velocidad real. La discrepancia para las olefinas en algunos casos, es un factor de dos a tres y para los aromáticos, el factor es de veinte a treinta. Otro detalle que sugiere la importancia de las cadenas de reacción en estos sistemas, se descubre cuando la velocidad de consumo de hidrocarburos se compara con la velocidad de oxidación del óxido nítrico, promovida por el mismo hidrocarburo. Las proporciones del dióxido de nitrógeno producido a etileno consumido, se han observado tan altas como 16 a 0. Aunque tales proporciones son muy raras en la estequiometría de reacciones no en cadena, van conforme a los más antiguos descubrimientos de Haagen-Smith y Fox, demostrando la producción del ozono excesivo.

Finalmente, se han informado casos en los que la velocidad de la producción del dióxido de nitrógeno es aproximadamente 5 veces la velocidad calculada de la fotodisociación de dióxido de nitrógeno y, por lo tanto, 5 veces la velocidad de la generación de los átomos de oxígeno, en tal caso, si las cadenas sólo pueden iniciarse por medio de choques de los átomos de oxígeno con las moléculas de hidrocarburos, debido a que la mayoría de los átomos de oxígeno generados por la fotólisis de--

ben reaccionar con oxígeno molecular para formar el ozono, la mínima longitud de la cadena para la oxidación del óxido nítrico puede estimarse de aproximadamente 160. Si solamente una fracción de los cheques necesarios fuera efectiva en la iniciación de la cadena, la producción de ésta aún tendría que ser más alta.

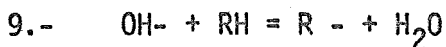
Se han planteado diversos mecanismos de la cadena que, en cierto grado, explican los fenómenos de la fotooxidación, entre los primeros está el siguiente:

COMPUESTOS INORGANICOS:

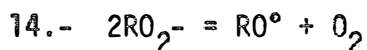
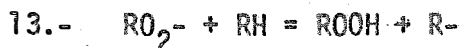
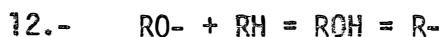
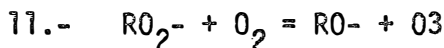
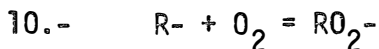
- 1.-  $\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}$
- 2.-  $\text{O} + \text{O}_2 = \text{O}_3$
- 3.-  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2 \text{NO}_2$
- 4.-  $\text{O}_3 + \text{NO} = \text{O}_2 + \text{NO}_2$
- 5.-  $\text{O}_3 + 2 \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2$
- 6.-  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} (\text{g}) = 2\text{HO}$

GENERACION DE RADICALES LIBRES ORGANICOS:

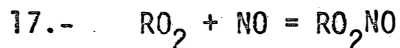
- 7.-  $\text{O}_3 + \text{Olefinas} = \text{Productos}$
- 8.-  $\text{O} + \text{RH} = \text{R} \cdot + \text{OH} \cdot$



REACCIONES ORGANICAS EN CADENA:



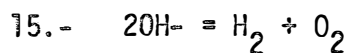
CONSUMO DE RADICALES LIBRES ORGANICOS:



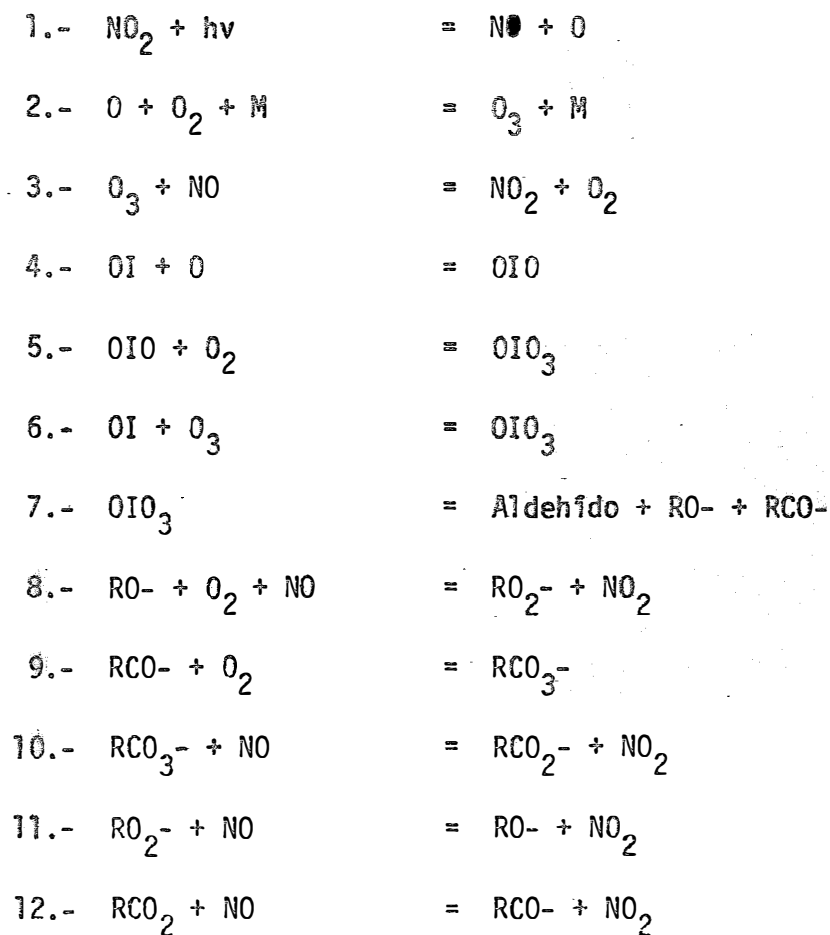
en el que los radicales de hidrocarburos generados por la abstracción de hidrógeno reaccionan con las moléculas de oxígeno para producir ozono, y los radicales del producto continúan las cadenas extrayendo el hidrógeno de las nuevas moléculas de hidrocarburos. Un mecanismo propio de Leighton invoca la formación de los radicales orgánicos por medio de la reacción de olefinas con áto-

mos de oxígeno, que rompe el esqueleto de carbono de la moléc<sub>u</sub>la en dos fragmentos.

- 1.-  $\text{NO}_2 + h\nu = \text{NO} + \text{O}$
- 2.-  $\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} = \text{O}_3 + \text{M}$
- 3.-  $\text{O}_3 + \text{NO} = \text{O}_2 + \text{NO}_2$
- 4.-  $\text{O} + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{CH}_3^- + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$
- 5.-  $\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2^-$
- 6.-  $\text{CH}_3\text{OO}^- + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}^- + \text{O}_3$
- 7.-  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{NO} = \text{CH}_3\text{ONO}$
- 8.-  $\text{CH}_3\text{ONO} + h\nu = \text{CH}_3\text{O}^- + \text{NO}$
- 9.-  $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CO} = \text{HOO}^-$
- 10.-  $\text{HOO}^- + \text{C}_4\text{H}_8 = \text{H}_2\text{CO} + (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}^-$
- 11.-  $\text{H}^- + \text{O}_2 = \text{HO}_2^-$
- 12.-  $\text{HOO}^- + \text{NO} = \text{OH}^- + \text{NO}_2$
- 13.-  $\text{OH}^- + \text{C}_4\text{H}_8 = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_3^-$
- 14.-  $2\text{HOO}^- = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$



A continuación, se presentan los pasos de ramificación donde los radicales libres reaccionan con las moléculas olefinicas en un proceso que multiplica el número de las cadenas:



- 13.-  $OI + RO_2^- = OIO + RO-$
- 14.-  $OI + RCO_2^- = OIO + RCO-$
- 15.- Aldehído +  $RO-$  =  $RCO-$  + ROH (alcohol)
- 16.-  $RO- + NO_2 = RONO_2$  (nitrato de alquilo)
- 17.-  $RCO_3^- + NO_2 = RCO_3NO_2$  (perociacyl nitrato)
- 18.-  $RO- + RCO-$  = CETONA + ALCOHOL

donde:

OI.- Representa una molécula de olefina.

Aunque se han realizado cálculos preliminares -- acerca del comportamiento cinético probable de estos modelos, ambos son estudios teóricos sin poder ser comprobables hasta el momento.

## CAPITULO II

### CONTAMINANTES PRODUCIDOS POR LOS VEHICULOS- DE GASOLINA.

Los vehículos contribuyen en gran proporción a la contaminación de nuestro medio ambiente, es por ello, -



que se ha dedicado un gran esfuerzo para la eliminación de ellos, manteniendo una constante investigación técnica y estableciendo organismos que se dedican a su estudio.

Las emisiones vehiculares.- Como resultado de la combustión dentro de los motores y la evaporación del mismo, se crean sustancias que son emitidas y que contaminan la atmósfera; la mayoría de ellas son invisibles bajo ciertas condiciones; algunas reaccionan en la atmósfera ayudando a la formación del smog fotoquímico.

Los fabricantes de automóviles han venido trabajando desde 1950 para tratar de eliminar o disminuir las emisiones, los más estudiados han sido:

#### HIDROCARBUROS (HC).

Son parte del combustible que no se quema durante el ciclo normal de combustión, van a la atmósfera en los gases del escape y del carter, o por evaporación en el tanque de combustible y en el carburador; los hidrocarburos no quemados ayudan a la formación del smog fotoquímico. De lo anterior, se concluye que el peso de aire necesario para la combustión completa de un kilogramo de octano es de 15.3 Kg. de aire. Este valor corresponde a la relación en peso aire/combustible llamada re-

lación estequiométrica que representa la dosificación teórica ideal para conseguir una combustión total. Esta relación varía muy poco con respecto a los diferentes hidrocarburos. En la práctica, la relación de mezcla A/C no corresponde al valor teórico obtenido.

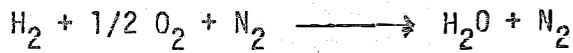
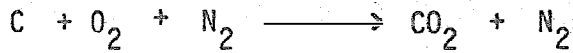
#### MONOXIDO DE CARBONO (CO).

No es un factor en la formación del smog fotoquímico, es un gas inodoro e invisible, se encuentra en los gases de escape y se dispersa rápidamente en la atmósfera.

La razón de que no haya una combustión completa es la necesidad de un exceso de aire, de acuerdo a los siguientes cálculos. Los combustibles más usados en los motores son mezclas de hidrocarburos, es decir, compuestos de carbono con las siguientes ecuaciones elementales:



En este caso, el comburente es el aire, por lo tanto, la combustión se lleva a cabo en presencia del nitrógeno contenido en él y las ecuaciones anteriores se transforman en:

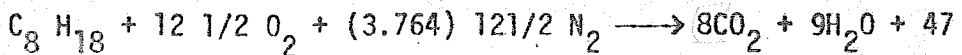


dando a cada componente su respectivo valor en peso, obtenemos los siguientes datos:

Peso atómico	H <sub>2</sub>	1	
"	"	C	12
"	"	O <sub>2</sub>	16
"	"	N <sub>2</sub>	28.161
Nitrógeno aparente/oxígeno		3,764	

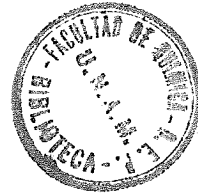
donde el nitrógeno aparente se define como el peso del nitrógeno puro, más el peso de los gases raros.

Aplicando las ecuaciones y datos anteriores al caso de la combustión de uno de los principales hidrocarburos de la gasolina, el isooctano con la fórmula C<sub>8</sub> H<sub>18</sub>:



$$\frac{A}{C} = \frac{12.5 \times 32 + 47 \times 28.161}{8 \times 12 + 18 \times 1}$$

$$\frac{A}{C} = \frac{1750}{114} = \frac{A}{C} = \frac{15.3}{1}$$



### OXIDOS DE NITROGENO (NO<sub>x</sub>).

Son el resultado de cualquier forma de combustión que se produce cuando el nitrógeno y el oxígeno (los principales constituyentes del aire) se encuentran en altas temperaturas combinándose para formar NO., que se encuentra presente en los gases de escape y contribuyendo también a la formación del smog fotoquímico.

### PARTICULAS.

El automóvil es un emisor de partículas cuando está mal carburado, arrastrando partículas en el humo del escape del motor.

### HUMO VISIBLE.

a).- En vehículos automotores, es el resultado de un mantenimiento o reparación deficiente, normalmente se elimina con una buena finación o un ajuste general del motor.

b).- En camiones diesel es el resultado de un mal mantenimiento, de un combustible de baja calidad o sobrecarga en el motor (sobre inyección de combustible).

RUIDO.- Los automóviles y camiones producen ruido, sonido desagradable originado por los motores; es el resultado de un mal sistema de aislamiento y mala atenuación del sonido. Se agrava con los malos hábitos de manejo.

## 2.1 AVANCES EN DISMINUCION DE CONTAMINAN

### TES.

Para la reducción de la contaminación producida por los vehículos automotores, desde 1970 se inició un programa conjunto entre la Subsecretaría de Mejoramiento del Ambiente y la Secretaría de Patrimonio y Fomento Industrial. Este programa fue dividido en dos etapas:

#### Primera etapa (1970-1973).

Se estudió el problema en general y se -- evaluaron las alternativas para disminuir la contamina-- ción causada por las tres fuentes principales de emisio-- nes.

a).- Emisiones por el sistema de escape (60% del total).

b).- Evaporación de combustible del tanque de gasolina y del carburador (20% del total, HC).

c).- Fugas de gases de los cilindros alcarter (20% del total, HC).

En 1971 se incorporó en los vehículos nuevos, un sistema de ventilación cerrado del carter para el control de los gases.

En 1972 se controló la evaporación del combustible en tanque de gasolina y en el carburador.

### Segunda etapa (1974-1975).

Para disminuir el problema de la emisión de gases por el sistema de escape, se vienen instalando desde 1974 en algunos vehículos, dispositivos que reducen considerablemente las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono.

Se puede considerar que se ha logrado una reducción en los contaminantes de algunos vehículos en el orden de 80% , comparada con vehículos producidos en 1970 sin aditamentos especiales.

### SISTEMA DE CONTROL DE GASES DEL CARTER.

Controla los hidrocarburos que no se queman en el proceso de combustión y que pasan por los anillos de los pistones hacia el carter, son aproximadamente 20% de las emisiones totales del vehículo.

Este sistema consiste, básicamente, en un "sistema cerrado" que aspira los gases que pasan por los anillos a la cámara del carter, y se dirigen a través de una válvula de control (crankcase, ventilation valve, PVC), hacia el carburador y a filtro de aire, una vez ahí, estos gases son quemados en el proceso normal de combustión evitando-

así su escape a la atmósfera.

No existen en México límites reglamentarios relativos a contaminantes permisibles, ni procedimientos de prueba para verificar la efectividad del sistema; sin embargo, en algunos vehículos, no se permiten emisiones de ningún orden, ya que es un sistema cerrado y en el cual se verifica el sistema visualmente.

#### SISTEMA DE CONTROL DE EMISIONES EVAPORATIVAS.

Controla los hidrocarburos que se evaporan del tanque de la gasolina y del carburador, que son aproximadamente 20% de las emisiones totales del vehículo.

El sistema consiste básicamente en conducir los vapores del combustible proveniente del tanque y del carburador a un cartucho de gránulos de carbón activado, en donde son almacenados temporalmente hasta -- que el motor es arrancado de nuevo, entonces estos vapores son conducidos al interior del motor donde son quemados.

No existe en México reglamentación del Gobierno relativa a límites de contaminantes permisibles ni procedimientos de prueba para verificar la efec

tividad del sistema, en algunos sistemas no se permiten -- que dichas pérdidas evaporativas excedan de 2 grs. de hidrocaburo por prueba, de acuerdo al procedimiento oficial en U.S.A.

### SISTEMA DE CONTROL DE LAS EMISIONES DE GASES DE- ESCAPE.

La principal fuente de las emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono, es la deficiente combustión - en el interior del motor. Estos gases son expulsados a la atmósfera a través del sistema de escape.

Los sistemas de control incorporan diferentes -- dispositivos con el objeto de lograr una mejor combustión y reducción de las emisiones contaminantes del escape, tales como:

Rediseño en los sistemas de admisión que tiene - como objeto mejorar la distribución de la mezcla aire combustible a los cilindros.

Rediseño en las toberas y espreas del carburador para mezclas aire combustible más pobres.

Ahogador de apertura rápida asistido eléctrica-- mente y que provoca reducción del tiempo de apertura del ahogador para reducir los contaminantes durante la opera--



ción en frío del motor.

Selenoide de cierre del acelerador para retención de los vapores de gasolina dentro del motor.

Enriquecimiento de mezcla en ralenti, proporciona una marcha uniforme y evita un mal encendido de la mezcla aire-combustible.

Sistema electrónico de ignición, asegura niveles bajos de emisiones durante la operación y vida del vehículo disminuyendo sus intervalos de mantenimiento.

Curvas del distribuidor balanceadas a una buena economía de combustible que mejora la combustión en los diferentes pasos de operación del motor.

Carburador con compensador altimétrico para mantener bajas emisiones en alta altitud y una mejor economía de combustible.

Aumento de temperatura del agua de enfriamiento (88°C) (190°F) para mejor eficiencia en la combustión, disminución de HC y CO.

Sistema de aspiración de aire fresco, pro

porciona condiciones estables de la mezcla aire combustible, con menos variación de densidad del aire.

## 2.2 REGLAMENTOS.

a).- Límites establecidos.- Existe obligatoriedad por parte del gobierno para la incorporación de los sistemas de control de emisiones por el escape a partir de los vehículos del año 1974. Los límites establecidos, Diario Oficial de 29 de octubre de 1976, se muestran en la siguiente tabla:

	<u>HC</u>	<u>CO</u>	
1975	2.5	29.2	al nivel del mar
1976	2.1	24.2	al nivel del mar
1977	2.1	24.2	al nivel del mar
1978	3.0	33.0	a 1,500 sobre el nivel del mar
1979	3.0	33.0	" " " " " " "
1980	3.0	33.0	a 2,000 sobre el nivel del mar
1981	3.0	33.0	" " " " " " "
1982	3.0	33.0	" " " " " " "

Existe obligatoriedad del gobierno de incorporar los medios de control de ruido exterior producido por automóviles y camiones. En el Diario Oficial del 2 de enero de 1976, se estableció el "Reglamento para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental originado por la Emisión de Ruidos", se fijan los límites de ruido máximos per

misibles (ver acta de la Comisión Consultiva de Ruidos del Departamento del Distrito Federal del 4 de noviembre de 1976).

<u>AÑO</u>	<u>HASTA - 3000 Kg.</u>	<u>MAS DE 3000 Kg HASTA 10000 Kg</u>	<u>MAS DE 10000 Kg G.V.W.</u>
1977 y anteriores.	82	84	87
1978	80	82	85
1979	79	81	84

Valores en (decíbeles)

b).- LEYES Y REGLAMENTO FEDERAL.

A continuación se mencionan los artículos de la Ley Federal para prevenir y controlar la contaminación ambiental, y los del Reglamento para la prevención y control de la contaminación atmosférica originada por la emisión de humos y polvos y que hacen mención al problema de las emisiones de los vehículos automotores.

La Ley Federal para Prevenir y Controlar la Contaminación Ambiental, en su capítulo 2o. menciona:

Artículo 11.- Para los efectos de esta Ley serán consideradas como fuentes emisoras de contami

nantes:

1.- Las naturales que incluyen áreas de terrenos erosionados, terreno desecado, emisiones volcánicas y otras semejantes.

2.- Las artificiales, o sean, aquellos productos de la tecnología y acción del hombre, entre los cuales se encuentran:

- a).- Fijas, como fábricas, calderas, talleres, termoeléctricas, refinerías, plantas químicas y cualquier otra análoga a las anteriores.
- b).- Móviles, como vehículos automotores de combustión interna, aviones, locomotoras, barcos, motocicletas, automóviles y demás similares.
- c).- Diversas, como la incineración, quema a cielo abierto de basuras y residuos, y otros que consuman combustibles que produzcan o puedan producir contaminación.

Capítulo II del Reglamento para la Prevención y Control de Contaminación Atmosférica, originado por la emisión de humos y polvos.

Artículo 13.- Las emisiones de humo, provenientes de vehículos o equipos accionados por motores de combus

ción interna (ciclo alto de gasolina), no deberá tener una duración mayor de diez segundos consecutivos.

Artículo 17.- La Secretaría de Comunicaciones y Transportes, a través de la Dirección de Auto-transporte Federal; el Departamento del Distrito Federal y los Gobiernos de los Estados y Territorios, a través de las oficinas de Tránsito correspondientes, comprobarán el estado de los motores de toda clase de vehículos de gasolina o diesel, a efecto de que aquellos que se encuentren en manifiesto mal estado o cuando no se haya cumplido con las órdenes dictadas con motivo de la revisión, sean retirados de la circulación para ser reparados.

En el Capítulo V del Reglamento, artículo 59.- Las infracciones a lo dispuesto en los artículos 13, 14 y 18 se sancionarán con multa .

En estos casos serán competentes para levantar infracciones, aplicar sanciones y tramitar el recurso de inconformidad, las autoridades que señala el artículo 17.

El funcionario o empleado que levante un acta en la que se ha constar alguna de las infracciones anteriores, la remitirá de inmediato a la autoridad a --

quien corresponda imponer la sanción.

### 2.3 METODO DE PRUEBA PARA LA MEDICION DE CONTAMINANTES.

El método de prueba de la norma DGN-AA-11-1975, establece que se debe efectuar un recorrido patrón simulado, representativo de las condiciones normales reales de manejo urbano. Para tal efecto, el dinamómetro debe estar dotado de una unidad de absorción de potencia para proporcionar la carga de camino plano, y de volantes de inercia que simularán la inercia del vehículo en movimiento. Tanto la carga como la masa de inercia, deben ser ajustadas conforme al peso del vehículo en prueba. Durante el desarrollo del recorrido, se almacena en las bolsas CVS, una muestra de los gases de escape diluidos en aire, y aire atmosférico y/o mediciones directas continuas, de gases crudos o gases diluidos.

#### METODO DE MEDICION.

El método de medición de muestreo a volumen constante CVS, es una medición precisa en base a la masa, para determinar emisiones de escape, permitiendo conocer la cantidad de emisiones descargadas en la atmósfera, en base a su masa y en relación directa al volumen de los gases de escape.

PRINCIPIO DE OPERACION DEL METODO "CVS". DGN-AA-

11-1975.

Los gases de escape expedidos por el vehículo durante el recorrido patrón, son diluidos en aire e impulsados por una bomba de flujo constante, que permitirá conocer el volumen total. Al mismo tiempo se almacena una muestra de los gases de escape diluidos en aire - en proporción directa al volumen emitido. Al término -- del recorrido, se analiza la concentración de cada uno - de los gases contaminantes ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HC}$ ,  $\text{NO}_x$ ), a lo que se resta la concentración de gases contaminantes del aire atmosférico.

El volumen total emitido de gases contaminantes, se obtiene multiplicando el volumen total de gases diluidos, por la concentración (en partes por millón ppm) de cada uno de ellos. Si ese volumen total emitido de cada gas contaminante, se multiplica por su respectiva densidad, se obtiene la cantidad total emitida, en -- gramos, que al ser divididos por la distancia recorrida en la prueba (12 Kms. ó 7.5 millas) se obtiene el resultado final expresado en gramos/Km (milla - vehículo.)

#### ANALISIS DIRECTO O MODAL DE GASES DE ESCA

PE.

Las instalaciones del laboratorio permiten adicionalmente, hacer un análisis continuo directo - de la concentración de cada gas, en los gases crudos o -

diluidos de escape, que son registrados en graficas en el momento de su emisión. Este tipo de análisis es de gran utilidad en el desarrollo de dispositivos de control de emisiones.

#### GASES DE CALIBRACION Y "CERO"

Los gases de calibración y "cero", son gases de precisión, con un contenido conocido y exacto de cada gas contaminante.

El uso de estos gases permite efectuar ajustes-precisos de los analizadores, garantizando la obtención de resultados reales con gran exactitud.

En relación a los trabajos efectuados para la medición y control del ruido desde los años 30, la industria automotriz ha dedicado un gran esfuerzo a la elaboración de programas de control del ruido.

En un principio, se dirigió a la disminución de los niveles de ruido del escape por medio de mofles, el crecimiento del tráfico por 1950, requirió mejores sistemas de control del ruido. La industria automotriz ha participado con los grupos de normalización para el establecimiento del criterio y procedimientos de prueba para la medición del ruido exterior e interior de automóviles y camiones, fijando los límites permisibles de ruido exte-



rior, que se basan principalmente en los niveles de sonido que el hombre puede tolerar sin afectar su salud.

Desde el año 1977, fue necesario certificar los vehículos que se pusieron a la venta de acuerdo al procedimiento descrito en la norma oficial mexicana - DGN-AA-37-1976 (19 agosto 1976), que contempla los procedimientos para la medición del nivel sonoro emitido por automóviles y camiones. Establece las condiciones de operación, el sitio de prueba y características del equipo de medición, simulando condiciones críticas de operación del vehículo.

#### 2.4 MOTORES SUBSTITUTOS.

Una alternativa de solución del problema sería la utilización de otro tipo de motor, como el eléctrico, wawkel, el de vapor, el de turbina, etc.; pero un análisis de cada uno de estos motores nos lleva a la conclusión de que no están en etapa de poder substituir al motor convencional de combustión interna o encarar por lo menos, la misma problemática de contaminación.

El motor eléctrico no ha tenido éxito hasta la fecha en automóviles, debido, principalmente, a que no se ha podido encontrar la manera de almacenar mayores cantidades de energía en las baterías, lo que hace que los automóviles eléctricos tengan muy poca autosufi-

ciencia, además, tienen el inconveniente de que toma mucho tiempo recargar las baterías.

El motor rotatorio o Wankel, es un motor también de combustión interna, a cuatro tiempos, de gasolina, y -- produce los mismos contaminantes, aunque en diferentes proporciones que el motor tradicional; presenta algunas ventajas de tipo mecánico, como menores vibraciones durante su operación. El costo de los equipos y maquinaria para producirlos es considerablemente mayor.

En el motor de vapor, se ha logrado que el sistema de combustión del generador de vapor cumpla y exceda en -- mucho las normas de contaminación más estrictas que han -- propuesto las autoridades; pero en cuanto a costo de manufactura, peso, tamaño, seguridad y durabilidad, está todavía muy lejos de poder ser usado en sustitución del motor tradicional.

#### TURBINA DE GAS:

El motor de turbina se encuentra en etapa de desarrollo, teniendo posibilidades de ser usado en vehículos automotores. Presenta algunas ventajas, como por ejemplo, que está constituido por menos partes que el tradicional, -- no necesita radiador ni sistema de enfriamiento, su sistema eléctrico es sencillo, etc. Como desventajas tenemos -- que ocupa mucho lugar, tiene mayor peso, su fabricación y --

mantenimiento es difícil, pero el principal problema, - desde el punto de vista de contaminación ambiental, es- que presenta los mismos problemas contaminantes que el- motor tradicional.

### CONCLUSIONES:

Del presente estudio podemos decir que - hágase lo que se haga para desarrollar substitutos de - los motores de combustión interna, se construirán por - lo menos cincuenta millones más de estos motores duran- te los próximos diez años, y el tipo de aire que respi- raremos dependerá más de la forma en que se construyan- estos motores (en relación con el combustible usado) -- que de cualquier otra innovación que pueda realizarse -- dentro del campo de la propulsión vehicular. También - podemos observar que dentro de las formas que podríamos recomendar para reducir la contaminación ambiental pro- vocada por los automóviles, tenemos las siguientes:

I.- Difundir el problema a través de -- los diferentes medios de comunicación, como radio, tele- visión, así como en medios educativos, lo que provoca-- ría una trascendencia positiva futura.

II.- Promover el mantenimiento y opera- ción de los automóviles en forma apropiada.

III.- Política nacional demográfica y de des--centralización de las actividades económicas y adminis--trativas.

IV.- Desalentar el uso irracional del automób--vil.

V.- Legislación apropiada a nuestro país.

VI.- Creación de medios de transporte colecti--vo adecuándolo a los diferentes niveles económicos y que tuvieron equivalencia en comodidad y seguridad a los me--dios de transporte individual.

VII.- Invertir en gente calificada para super--visar en forma continúa automóviles y camiones nuevos y--usados.

VIII.- Mejorar el sistema vial actual.

#### BIBLIOGRAFIA:

- 1).- Air Pollution and Public Health Charles H. Conno--116, Research and Editorial Services Chrysler Cor--poration.
- 2).- Air Pollution  
Arthur C. Stern, Academic Press New York London Vol. I y II 1968

- 3).- Exhaust Emission Control for Used Cars.  
G. W. Nieporth, G.P. Ranson, J.M. Currie SAE710069  
Enero 1971.
- 4).- Modificaciones a un motor encendido por chispa para la reducción de emisiones contaminantes.
- 5).- Organic Chemistry  
Henry Rakoff, Norman C. Rose  
Collier - MacMillan 1966.
- 6).- Motor's Autorepair Manual 1978  
Edition by Ford Motors
- 7).- Inorganic Chemistry  
J. R. Partington. MacMillan.